



**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q80021

Kazuhiro FUJIMAKI

Appln. No.: 10/781,862

Group Art Unit: 1752

Confirmation No.: 4469

Examiner: not yet assigned

Filed: February 20, 2004

For: POLYMERIZABLE COMPOSITION

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are two (2) certified copies of the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

*Mark Boland*  
Mark Boland  
Registration No. 32,197

Enclosures: Japan 2003-194852  
Japan 2003-043087

Date: July 28, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年   2 月 2 0 日  
Date of Application:

Kazuhiro FUJIMAKI  
POLYMERIZABLE COMPOSITION      10/781,862  
Mark Boland  
February 20, 2004      202-293-7060  
1 of 2

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 0 4 3 0 8 7  
Application Number:

[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 3 - 0 4 3 0 8 7 ]

願 人      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年   2 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 2 8 1 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04843

【提出日】 平成15年 2月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/00 503

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 藤牧 一広

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要



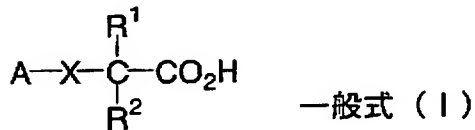
【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 一般式 (I) で表されるモノカルボン酸化合物と、(B) ラジカル開始剤と、(C) エチレン性不飽和結合を有する化合物と、(D) 赤外線吸収剤と、を含有する重合性組成物。

【化 1】



一般式 (I) 中、A は芳香族基または複素環基を表す。

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はそれぞれ独立に、水素原子または一価の置換基を表す。なお、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup>、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> のいずれかと X、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> のいずれかと A、A と X は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

X は、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-NH-、-N(R<sup>3</sup>)-、-CH<sub>2</sub>-、-CH(R<sup>4</sup>)- 及び -C(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>)- から選択される 2 価の連結基を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> または R<sup>5</sup> はそれぞれ独立に、水素原子または一価の置換基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、3 次元光造形やホログラフィー、平版印刷用版材、カラープルーフ、フォトレジスト及びカラーフィルター等の画像記録材料や、インク、塗料、及び接着剤等に用いられる、重合性組成物に関し、特に、コンピュータ等のデジタル信号から赤外線レーザを用いて直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能なネガ型平版印刷版原版の記録材料として好適に用いられる重合性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長 7 6 0 n m から 1 2 0 0 n m の赤外線放射する固体レーザおよび半導体レーザ（以下、「赤外線レーザ」という場合がある。）は、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになった。特に、平版印刷の分野において、これらの赤外線レーザは、コンピュータ等のデジタルデータにより直接印刷版を製版する際の記録光源として非常に有用である。それに伴い、これら各種レーザ光に感応する平版印刷版原版の記録材料についても種々研究がなされており、感光波長 7 6 0 n m 以上の赤外線レーザ対応のポジ型記録材料（特許文献 1 参照）、酸触媒架橋型のネガ型記録材料（特許文献 2 参照）等が知られている。

#### 【 0 0 0 3 】

通常、赤外線の露光により記録可能なネガ型の画像記録材料は、赤外光のエネルギーを吸収して熱に変換する赤外線吸収剤と、この赤外線吸収剤から得られた熱によりラジカルを生成するラジカル開始剤と、発生したラジカルを開始剤として重合する重合性化合物と、を含有し、重合性化合物の重合反応が生起・進行することにより露光部の記録層（画像記録材料）が硬化され、画像を形成するといった記録方式を利用している。このようなネガ型の画像記録材料は、赤外光のエネルギーにより記録層の可溶化を起こさせるポジ型に比較して感度が低いという問題があった。従って、このような赤外線記録光源に対し、感応性の高い重合性組成物からなる画像記録材料、即ち、赤外線の露光により現像液に対する溶解性が大きく低下するネガ型の画像記録材料が求められている。

#### 【 0 0 0 4 】

感度向上を目的とした画像記録材料としては、例えば、化学増幅型感材（特許文献 3 参照）や、エチレン性不飽和化合物の重合を利用した感材（特許文献 4 参照）など、光や熱に対する反応性に優れる成分を含有するものが知られている。さらに、エチレン性不飽和化合物の重合を利用した感材においては、還元型添加剤を添加した感材（特許文献 5 参照）、ジチオ化合物等を添加した感材（特許文献 6 参照）、ポリカルボン酸化合物を添加した感材（特許文献 7 参照。）などが知られている。しかしながら、これらいずれの感材においても実用上の感度を満足させるものではなかった。

また、このような記録材料は、白灯下での取り扱いや環境温度の変化により所望されない反応が生じたり、また、空気中の酸素による重合阻害が生じるなど、保存安定性に劣るといった懸念があった。

**【0005】****【特許文献1】**

米国特許第4708925号明細書

**【特許文献2】**

特開平8-276558号公報

**【特許文献3】**

特開平11-65105号公報

**【特許文献4】**

特開2000-89455公報

**【特許文献5】**

特開2002-82429公報

**【特許文献6】**

特開2002-90985公報

**【特許文献7】**

国際公開第00/48836号パンフレット

**【0006】****【発明が解決しようとする課題】**

上記従来の技術の欠点を考慮してなされた本発明の目的は、感度および保存安定性に優れたネガ型平版印刷版原版の画像記録材料として有用な、重合性組成物を提供することにある。

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

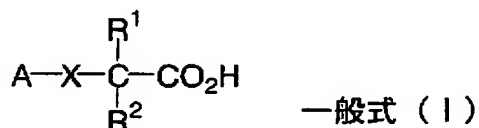
本発明者らは、鋭意検討の結果、重合性組成物の成分として、特定のモノカルボン酸化合物を添加することで、上記目的が達成されることを見出し、本発明を解決するに至った。

即ち、本発明の重合性組成物は、(A) 一般式 (I) で表されるモノカルボン

酸化合物と、(B) ラジカル開始剤と、(C) エチレン性不飽和結合を有する化合物と、(D) 赤外線吸収剤と、を含有することを特徴とする。

【0008】

【化2】



【0009】

一般式 (I) 中、A は芳香族基または複素環基を表す。R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はそれぞれ独立に、水素原子または一価の置換基を表す。なお、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup>、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> のいずれかと X、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> のいずれかと A、A と X は互いに結合して環構造を形成していてもよい。X は、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-NH-、-N (R<sup>3</sup>)-、-CH<sub>2</sub>-、-CH (R<sup>4</sup>)- 及び -C (R<sup>4</sup>) (R<sup>5</sup>)- から選択される 2 価の連結基を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> または R<sup>5</sup> はそれぞれ独立に、水素原子または一価の置換基を表す。

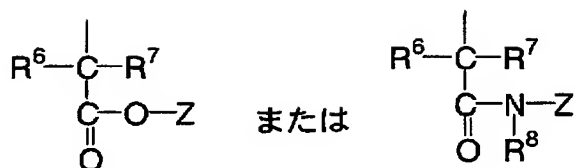
【0010】

なお、本発明においては、特に上記一般式 (I) における X が、-NH-、-N (R<sup>3</sup>)-、-CH<sub>2</sub>-、-CH (R<sup>4</sup>)- 及び -C (R<sup>4</sup>) (R<sup>5</sup>)- から選択される 2 価の連結基であることが好ましく、さらに、-NH-、-N (R<sup>3</sup>)- であることがより好ましく、-N (R<sup>3</sup>)- であることが最も好ましい。

ここで、R<sup>3</sup> で表される置換基としては、その構造内に、-CO<sub>2</sub>- および -C ON (R<sup>8</sup>)- の少なくともいずれかを 1 つ以上有することが好ましく、R<sup>3</sup> の最も好ましい構造は、下記式で表されるものである。下記式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> はそれぞれ独立に、水素原子または一価の置換基を表し、Z は、一価の置換基を表す。

【0011】

## 【化 3】



## 【0012】

本発明の作用は明確ではないが、上記（A）一般式（I）で表されるモノカルボン酸化合物（以下、単に「モノカルボン酸化合物」と称することがある）を重合性化合物中に添加することで、露光時に、（D）赤外線吸収剤と相互作用し、（B）ラジカル開始剤の分解率を向上させるものと思われる。さらに、発生した重合開始ラジカルや重合成長ラジカルが、モノカルボン酸化合物にラジカル連鎖移動し、（C）エチレン性不飽和結合を有する化合物（以下、適宜「重合性化合物」と称する）の重合反応を促進するものと考えられる。従って、このようなモノカルボン酸化合物を添加した重合性組成物は高感度であり、本発明の重合性組成物を記録材料として用いた平版印刷版原版は、画像部の膜強度が向上し、耐刷性にも優れるものと考えられる。

## 【0013】

また、一般的には、このような重合性組成物に、上述の如く赤外線吸収剤やラジカル開始剤と相互作用して感度を向上させ得る化合物を添加すると、組成物自体の保存安定性が低下するといった弊害を生じるものであるが、本発明に係るモノカルボン酸化合物を添加した場合にはそのような弊害は生じず、さらには、本来不十分であるラジカル重合系感材の保存安定性が向上するといった効果をも奏する。これは、本発明に係るモノカルボン酸化合物がラジカル開始剤と錯体を形成し、生保存時においてラジカル開始剤を熱的に安定化させるためと考えている。

## 【0014】

## 【発明の実施の形態】

本発明の重合性組成物は、（A）一般式（I）で表されるモノカルボン酸化合物と、（B）ラジカル開始剤と、（C）エチレン性不飽和結合を有する化合物と

、(D) 赤外線吸収剤と、を含有することを特徴とする。さらに、本発明の重合性組成物は、皮膜特性向上等の目的で (E) バインダーポリマーを含有することができる。

以下、本発明の重合性組成物に使用しうる各化合物について順次説明する。

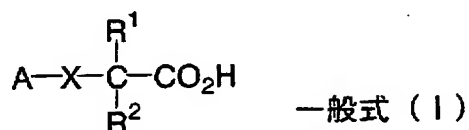
#### 【0015】

〔(A) 一般式 (I) で表されるモノカルボン酸化合物〕

本発明に用いられるモノカルボン酸化合物は、下記一般式 (I) で表されることを特徴とする。

#### 【0016】

#### 【化4】



#### 【0017】

一般式 (I) 中、Aは芳香族基または複素環基を表す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子または一価の置換基を表す。なお、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>のいずれかとX、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>のいずれかとA、AとXは互いに結合して環構造を形成していてもよい。Xは、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-NH-、-N(R<sup>3</sup>)-、-CH<sub>2</sub>-、-CH(R<sup>4</sup>)-及び-C(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>)-から選択される2価の連結基を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>またはR<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、水素原子または一価の置換基を表す。

#### 【0018】

ここで、一般式 (I) 中、Aで表される芳香族基としては、ベンゼン環、2個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものなどが挙げられる。具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基を挙げることができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

また、芳香族基は置換基を有していてもよく、そのような置換基を有する芳香

族基としては、後述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素原子以外の一価の非金属原子団からなる基を有するものが挙げられる。なお、ここで導入される好ましい置換基の例としては後述のアルキル基、置換アルキル基、及び、置換アルキル基における置換基として示したものを挙げるができる。

#### 【0019】

Aで表される複素環基としては、ピロール環基、フラン環基、チオフェン環基、ベンゾピロール環基、ベンゾフラン環基、ベンゾチオフェン環基、ピラゾール環基、イソキサゾール環基、イソチアゾール環基、インダゾール環基、ベンゾイソキサゾール環基、ベンゾイソチアゾール環基、イミダゾール環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズオキサゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリダジン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、フタラジン環基、キナゾリン環基、キノキサリン環基、アシリジン環基、フェナントリジン環基、カルバゾール環基、プリン環基、ピラン環基、ピペリジン環基、ピペラジン環基、モルホリン環基、インドール環基、インドリジン環基、クロメン環基、シンノリン環基、アクリジン環基、フェノチアジン環基、テトラゾール環基、トリアジン環基、等が挙げられる。

また、複素環基は置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、後述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素原子を除く一価の非金属原子団からなる基を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては後述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、置換アルキル基における置換基として示したものを挙げるができる。

#### 【0020】

次に、一般式 (I) 中、 $R^1$ および $R^2$ で表される一価の置換基としては、ハロゲン原子、置換基を有しても良いアミノ基、アルコキシカルボニル基、水酸基、エーテル基、チオール基、チオエーテル基、シリル基、ニトロ基、シアノ基、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基などが挙げられる。

#### 【0021】

そのようなアルキル基としては炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、および環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

#### 【0022】

このようなアルキル基が有することのできる置換基としては、水素原子を除く一価の非金属原子団からなる基が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N', N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アリー



ル-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N' , N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N' , N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、

### 【0023】

アリールスルホニル基、スルホ基 ( $-SO_3H$ ) およびその共役塩基基 (スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスホノ基 ( $-PO_3H_2$ ) およびその共役塩基基 (ホスホナト基と称す)、ジアルキルホスホノ基 ( $-PO_3(alkyl)_2$ ) 「alkyl=アルキル基、以下同」、ジアリールホスホノ基 ( $-PO_3(aryl)_2$ ) 「aryl=アリール基、以下同」、アルキルアリールホスホノ基 ( $-PO_3(alkyl)(aryl)$ )、モノアルキルホスホノ基 ( $-PO_3(alkyl)$ ) およびその共役塩基基 (アルキルホスホナト基と称す)、モノアリールホスホノ基 ( $-PO_3H(aryl)$ ) およびその共役塩基基 (アリールホスホナト基と称す)、ホスホノオキシ基 ( $-OP_3H_2$ ) およびその

共役塩基基（ホスホナトオキシ基と称す）、ジアルキルホスホノオキシ基（ $-\text{OP}(\text{O}_3\text{H}(\text{alkyl}))_2$ ）、ジアリールホスホノオキシ基（ $-\text{OP}(\text{O}_3(\text{aryl}))_2$ ）、アルキルアリールホスホノオキシ基（ $-\text{OP}(\text{O}_3(\text{alkyl})(\text{aryl}))$ ）、モノアルキルホスホノオキシ基（ $-\text{OP}(\text{O}_3\text{H}(\text{alkyl}))$ ）およびその共役塩基基（アルキルホスホナトオキシ基と称す）、モノアリールホスホノオキシ基（ $-\text{OP}(\text{O}_3\text{H}(\text{aryl}))$ ）およびその共役塩基基（アリールホスホナトオキシ基と称す）、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロ環基、シリル基等が挙げられる。

#### 【0024】

これら置換基におけるアルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、上記置換基におけるアリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基等を挙げることができる。

#### 【0025】

また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。

アシル基（ $\text{R}^{01}\text{CO}-$ ）の $\text{R}^{01}$ としては、水素原子、ならびに上記のアルキル基、アリール基を挙げることができる。これらの置換基の内、さらにより好ましいものとしてはハロゲン原子（ $-\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{I}$ ）、アルコキシ基、

アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスホノ基、ホスホナト基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、モノアルキルホスホノ基、アルキルホスホナト基、モノアリールホスホノ基、アリールホスホナト基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基、アリール基、アルケニル基が挙げられる。

ヘテロ環基としてはピリジル基、ピペリジニル基等が挙げられる。シリル基としてはトリメチルシリル基等が挙げられる。

#### 【0026】

一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げるができる。このような置換基とアルキレン基を組み合わせること得られる置換アルキル基の、好ましい具体例としては、クロロメチル基、ブromoメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、イソプロポキシメチル基、ブトキシメチル基、s-ブトキシブチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、ピリジルメチル基、テトラメチルピペリジニルメチル基、N-アセチルテトラメチルピペリジニルメチル基、トリメチルシリルメチル基、メトキシエチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモ

イルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキシエチル基、2-オキシプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N, N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N, N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスホフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスホブチル基、ホスホナトヘキシル基、ジエチルホスホブチル基、ジフェニルホスホプロピル基、メチルホスホブチル基、メチルホスホナトブチル基、トリルホスホヘキシル基、トリルホスホナトヘキシル基、ホスホオキシプロピル基、ホスホナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等を挙げることができる。

#### 【0027】

アリール基としては、ベンゼン環、2個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができる、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基を挙げることができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

置換アリール基としては、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素原子以外の一価の非金属原子団からなる基を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げることができる。

#### 【0028】

このような、置換アリール基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリ

ル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N, N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N, N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N-(ホスホノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基、ジエチルホスホノフェニル基、ジフェニルホスホノフェニル基、メチルホスホノフェニル基、メチルホスホナトフェニル基、トリルホスホノフェニル基、トリルホスホナトフェニル基、アリルフェニル基、1-プロペニルメチルフェニル基、2-ブテニルフェニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基等を挙げることができる。

#### 【0029】

アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、ならびに置換アルキニル基 ( $-C(R^{02})=C(R^{03})(R^{04})$ 、ならびに  $-C\equiv C(R^{05})$ ) としては、 $R^{02}$ 、 $R^{03}$ 、 $R^{04}$ 、 $R^{05}$ が一価の非金属原子団からなる基のものが使用できる。好ましい  $R^{02}$ 、 $R^{03}$ 、 $R^{04}$ 、 $R^{05}$ の例としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基ならびに置換アリール基を挙げることがで

きる。これらの具体例としては、前述の例として示したものを挙げるができる。R02、R03、R04、R05のより好ましい基としては、水素原子、ハロゲン原子ならびに炭素原子数1から10までの直鎖状、分岐状、環状のアルキル基を挙げるができる。

### 【0030】

このようなアルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基の好ましい具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-オクテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-フェニル-1-エテニル基、2-クロロ-1-エテニル基、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、フェニルエチニル基を挙げるができる。ヘテロ環基としては、置換アルキル基の置換基として例示したピリジル基等が挙げられる。

### 【0031】

上記置換オキシ基 (R06O-) としては、R06が水素原子を除く一価の非金属原子団からなる基であるものを用いることができる。好ましい置換オキシ基としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基を挙げるができる。これらにおけるアルキル基、ならびにアリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基ならびに、アリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができる。また、アシルオキシ基におけるアシル基 (R07CO-) としては、R07が、先の例として挙げたアルキル基、置換アルキル基、アリール基ならびに置換アリール基のものを挙げるができる。これらの置換基の中では、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アリールスルホキシ基がより好ましい。好ましい置換オキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチル

オキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ベンジルオキシ基、アリルオキシ基、フェネチルオキシ基、カルボキシエチルオキシ基、メトキシカルボニルエチルオキシ基、エトキシカルボニルエチルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、モルホリノエトキシ基、モルホリノプロピルオキシ基、アリロキシエトキシエトキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、メシチルオキシ基、クメニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、ブロモフェニルオキシ基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフチルオキシ基、フェニルスルホニルオキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基等が挙げられる。

### 【0032】

アミド基も含む置換アミノ基 ( $R^{08}NH-$ 、 $(R^{09})$  ( $R^{010})N-$ ) としては、 $R^{08}$ 、 $R^{09}$ 、 $R^{010}$ が水素原子を除く一価の非金属原子団からなる基のものを使用できる。なお $R^{09}$ と $R^{010}$ とは結合して環を形成してもよい。置換アミノ基の好ましい例としては、 $N$ -アルキルアミノ基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルアミノ基、 $N$ -アリールアミノ基、 $N$ 、 $N$ -ジアリールアミノ基、 $N$ -アルキル- $N$ -アリールアミノ基、アシルアミノ基、 $N$ -アルキルアシルアミノ基、 $N$ -アリールアシルアミノ基、ウレイド基、 $N'$ -アルキルウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアルキルウレイド基、 $N'$ -アリールウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアリールウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N'$ -アリールウレイド基、 $N$ -アルキルウレイド基、 $N$ -アリールウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N$ -アルキルウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N$ -アリールウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアルキル- $N$ -アルキルウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N'$ -アリールウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアルキル- $N$ -アルキルウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアリール- $N$ -アルキルウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアリール- $N$ -アリールウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N'$ -アリール- $N$ -アルキルウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N'$ -アリール- $N$ -アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、 $N$ -アル

キル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができ、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基におけるアシル基( $R^{07}CO-$ )の $R^{07}$ は前述のとおりである。これらの内、より好ましいものとしては、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、アシルアミノ基が挙げられる。好ましい置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、フェニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。

#### 【0033】

置換スルホニル基( $R^{011}-SO_2-$ )としては、 $R^{011}$ が一価の非金属原子団からなる基のものを使用できる。より好ましい例としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を挙げるができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げるができる。このような、置換スルホニル基の具体例としては、ブチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、クロロフェニルスルホニル基等が挙げられる。

#### 【0034】

スルホナト基( $-SO_3-$ )は前述のとおり、スルホ基( $-SO_3H$ )の共役塩基陰イオン基を意味し、通常は対陽イオンとともに使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類(アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等)、ならびに金属イオン類( $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 等)が挙げられる。

#### 【0035】

置換カルボニル基( $R^{013}-CO-$ )としては、 $R^{013}$ が一価の非金属原子団か



らなる基のものを使用できる。置換カルボニル基の好ましい例としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N'-アリールカルバモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることもできる。これらの内、より好ましい置換カルボニル基としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基が挙げられ、さらにより好ましいものとしては、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基ならびにアリーロキシカルボニル基が挙げられる。好ましい置換カルボニル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、ジメチルアミノフェニルエテニルカルボニル基、メトキシカルボニルメトキシカルボニル基、N-メチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基等が挙げられる。

#### 【0036】

置換スルフィニル基 ( $R^{014}-SO-$ ) としては  $R^{014}$  が一価の非金属原子団からなる基のものを使用できる。好ましい例としては、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N'-アリールスルフィナモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることもできる。これらの内、より好ましい例としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基が挙げられる。このような置換スルフィニル基の具体例としては、ヘキシルスルフィニル基、ベンジルスルフィニル

基、トリルスルフィニル基等が挙げられる。

### 【0037】

置換ホスホノ基とはホスホノ基上の水酸基の一つもしくは二つが他の有機オキシソ基によって置換されたものを意味し、好ましい例としては、前述のジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、アルキルアリールホスホノ基、モノアルキルホスホノ基、モノアリールホスホノ基が挙げられる。これらの中ではジアルキルホスホノ基、ならびにジアリールホスホノ基がより好ましい。このような具体例としては、ジエチルホスホノ基、ジブチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基等が挙げられる。

### 【0038】

ホスホナト基 ( $-PO_3H_2-$ 、 $-PO_3H-$ ) とは前述のとおり、ホスホノ基 ( $-PO_3H_2$ ) の、酸第一解離もしくは、酸第二解離に由来する共役塩基陰イオン基を意味する。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類、等)、ならびに金属イオン類 ( $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 等) が挙げられる。

### 【0039】

置換ホスホナト基とは前述の置換ホスホノ基の内、水酸基を一つ有機オキシソ基に置換したものの共役塩基陰イオン基であり、具体例としては、前述のモノアルキルホスホノ基 ( $-PO_3H(alkyl)$ )、モノアリールホスホノ基 ( $-PO_3H(aryl)$ ) の共役塩基が挙げられる。

### 【0040】

次に、前記一般式 (I) における X について説明する。X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(R^3)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH(R^4)-$  及び  $-C(R^4)(R^5)-$  から選択される 2 価の連結基を表し、中でも、 $-NH-$ 、 $-N(R^3)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH(R^4)-$ 、 $-C(R^4)(R^5)-$  が感度の点から好ましく、 $-NH-$ 、 $-N(R^3)-$  であることがより好ましく、 $-N(R^3)-$  であることが感度および保存安定性の観点から最も好ましい。

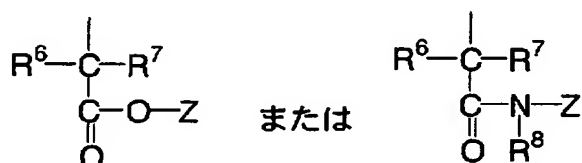
## 【0041】

ここで、上記Xにおける $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ独立に、水素原子または一価の置換基を表し、そのような一価の置換基としては、前記一般式(I)における $R^1$ 、 $R^2$ と同義である。

特に、 $R^3$ としては、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基であることが好ましい。また、 $R^3$ は、その構造内に、 $-CO_2-$ および $-CON(R^8)-$ の少なくともいずれかを1つ以上有することが好ましく、 $R^3$ の最も好ましい構造は、下記式で表されるものである。

## 【0042】

## 【化5】



## 【0043】

上記式中、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ はそれぞれ独立に、水素原子または一価の置換基を表し、Zは、一価の置換基を表す。そのような一価の置換基としては、前記一般式(I)における $R^1$ または $R^2$ と同義である。

## 【0044】

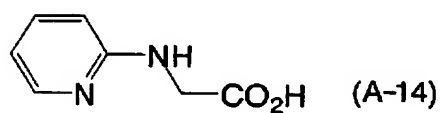
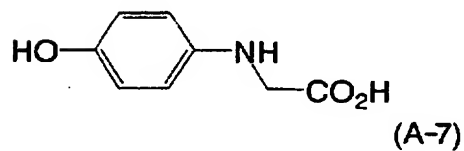
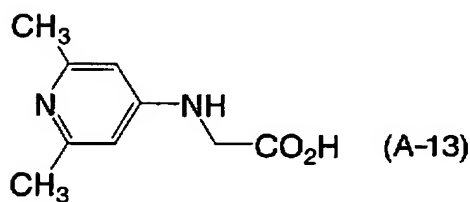
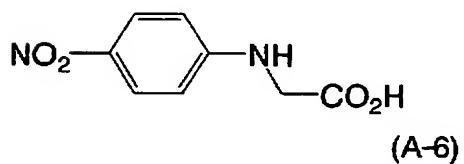
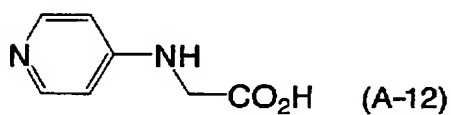
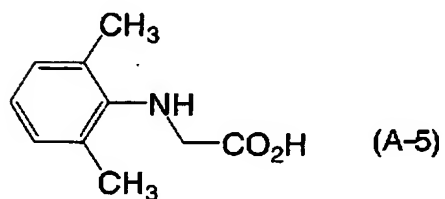
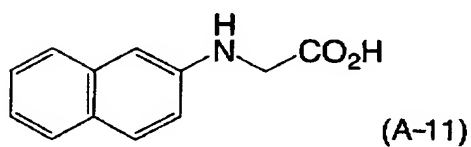
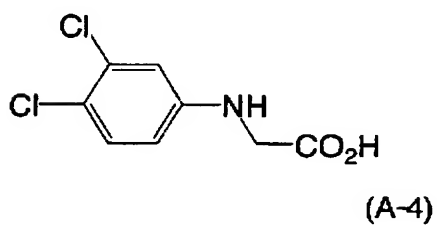
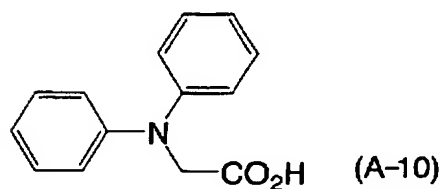
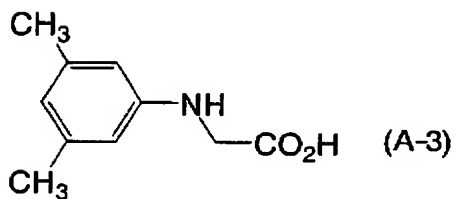
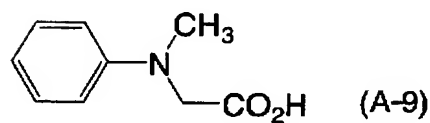
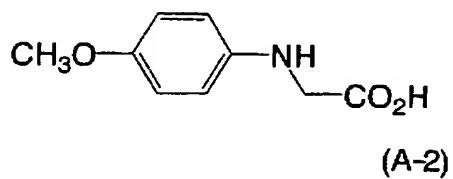
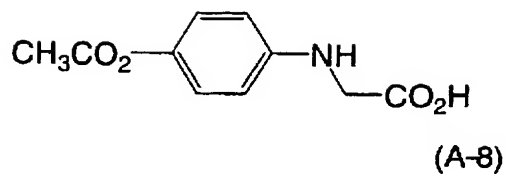
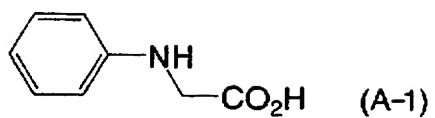
また、上記Xにおける $R^4$ および $R^5$ で表される一価の置換基としては、前記一般式(I)における $R^1$ または $R^2$ と同義である。

## 【0045】

以下、一般式(I)で表されるモノカルボン酸化合物の具体例(A-1)～(A-87)を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

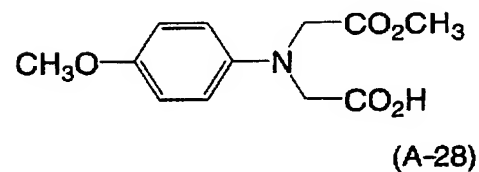
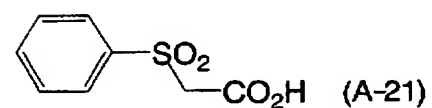
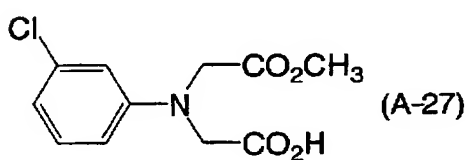
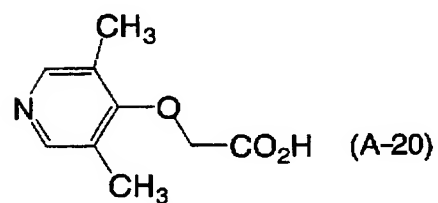
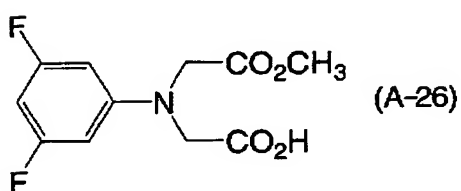
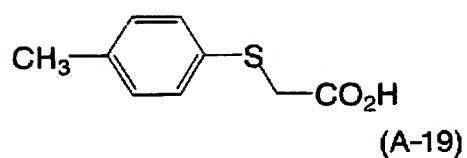
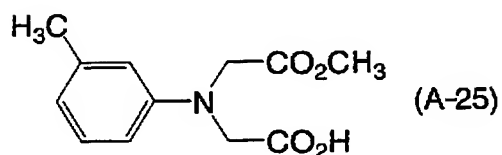
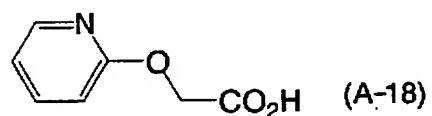
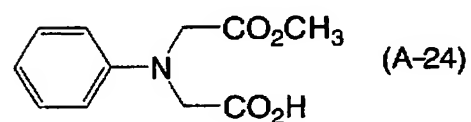
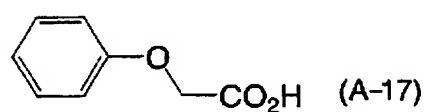
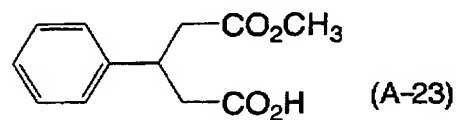
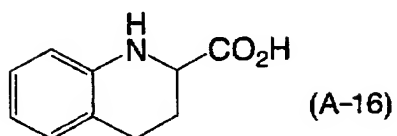
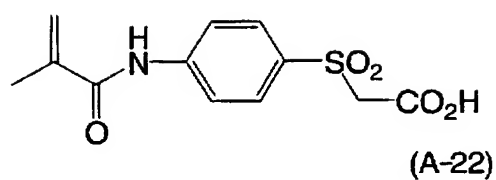
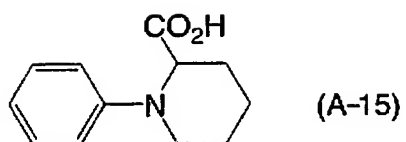
## 【0046】

## 【化 6】



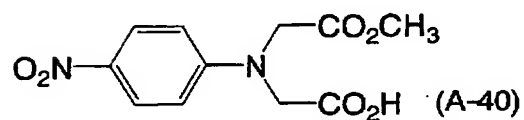
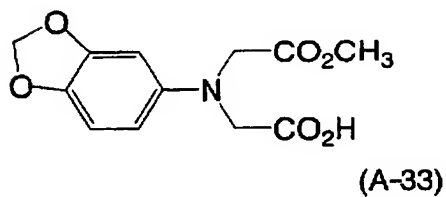
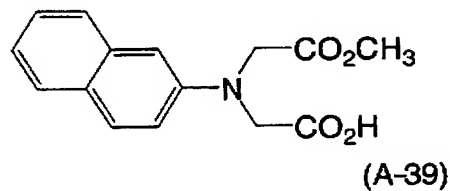
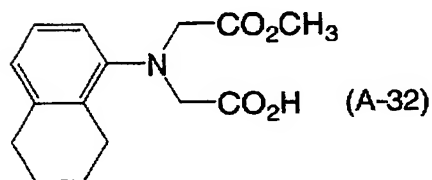
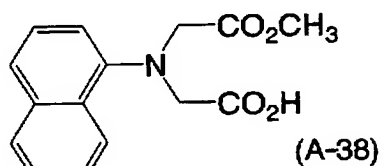
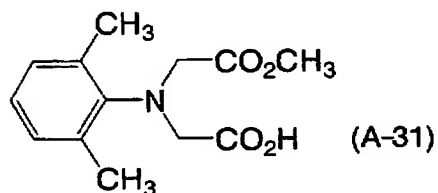
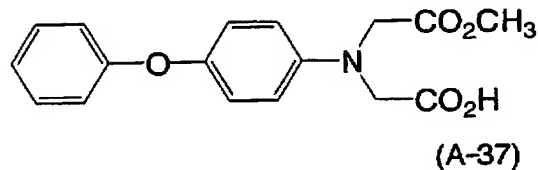
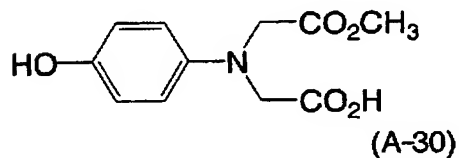
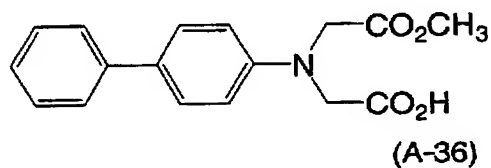
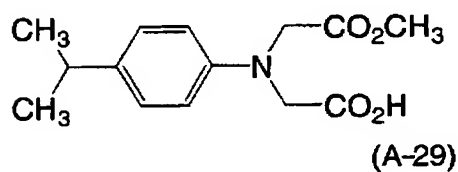
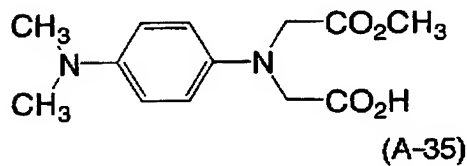
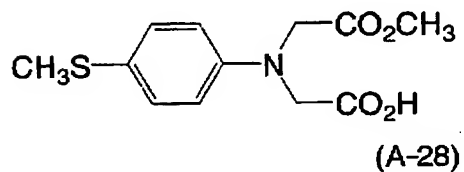
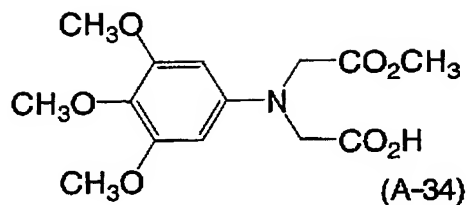
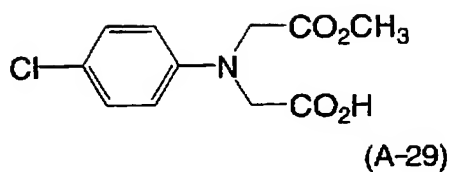
【 0 0 4 7 】

## 【化7】



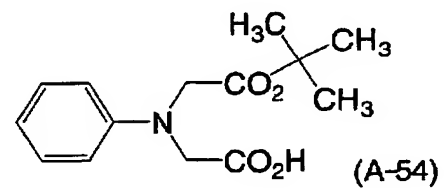
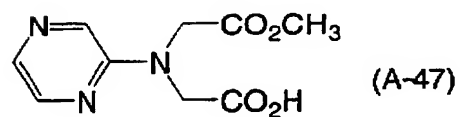
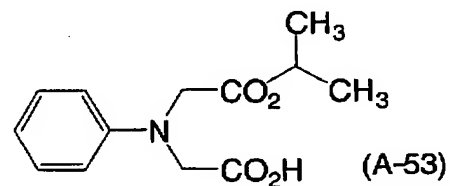
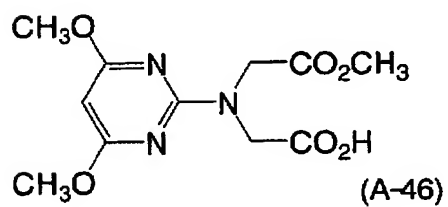
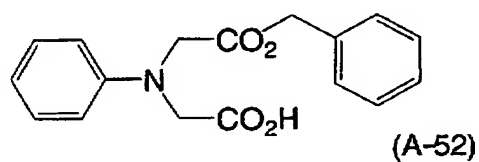
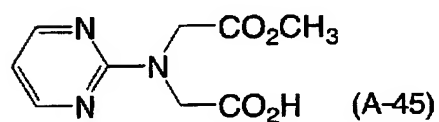
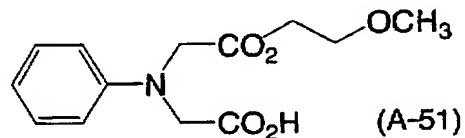
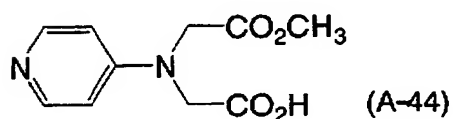
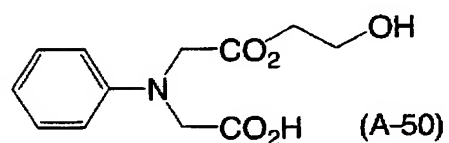
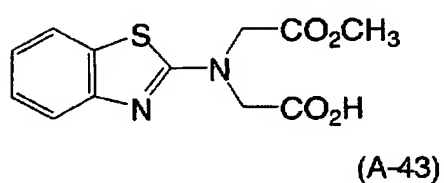
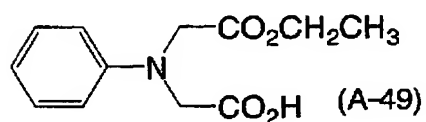
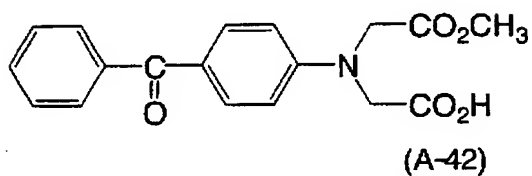
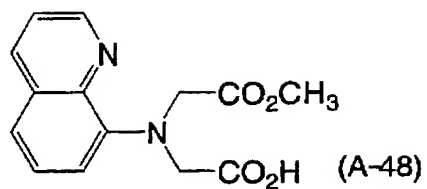
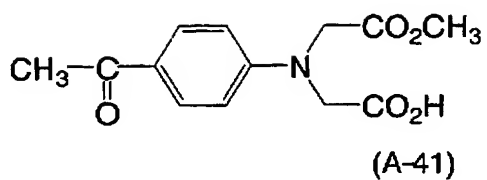
## 【0048】

## 【化 8】



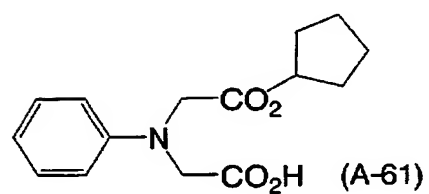
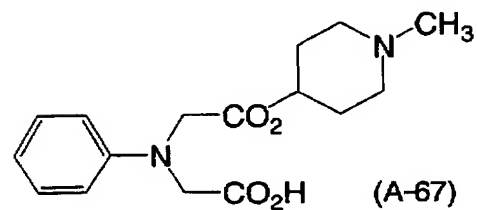
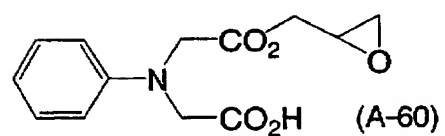
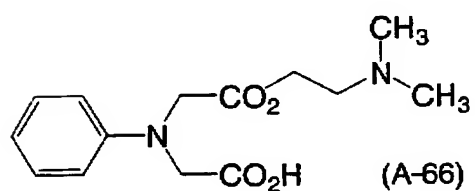
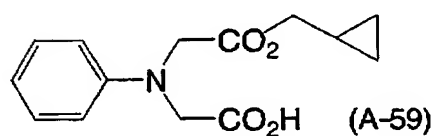
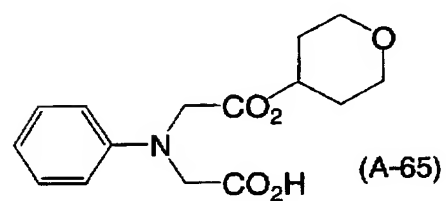
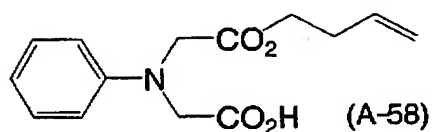
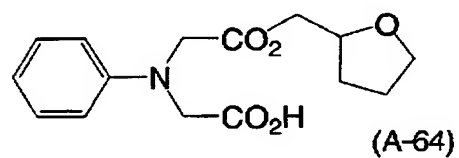
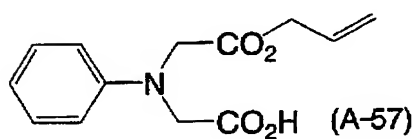
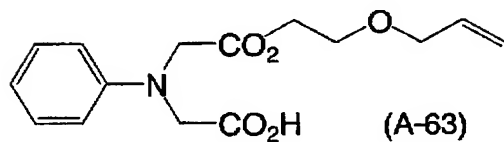
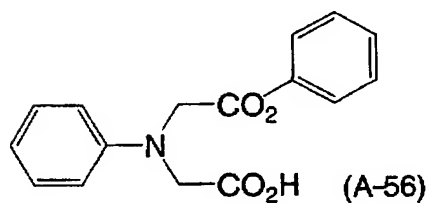
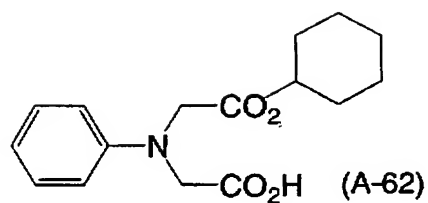
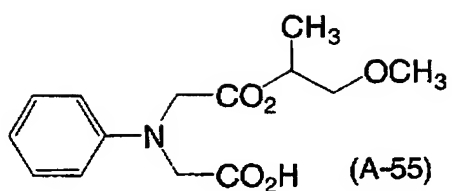
【0049】

## 【化9】



【0050】

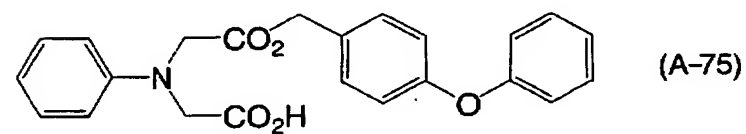
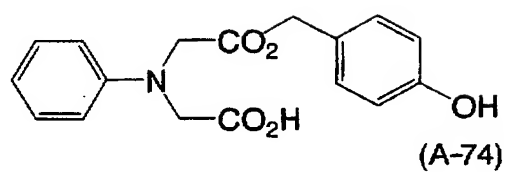
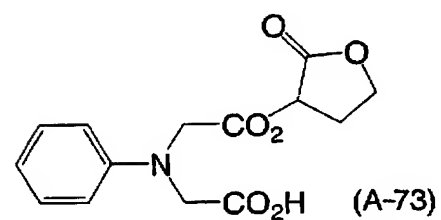
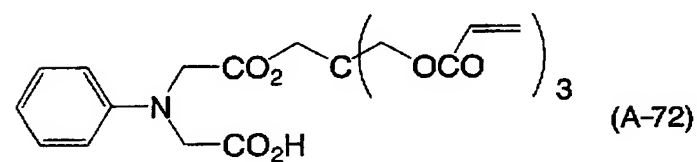
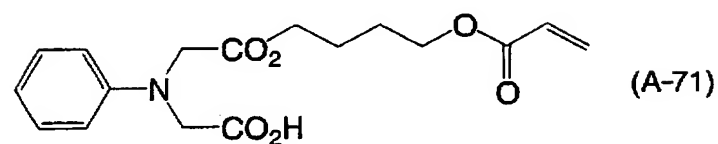
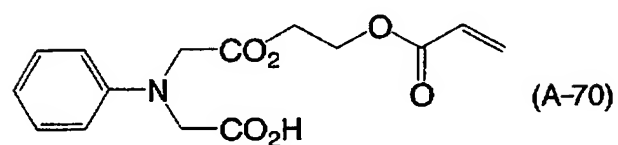
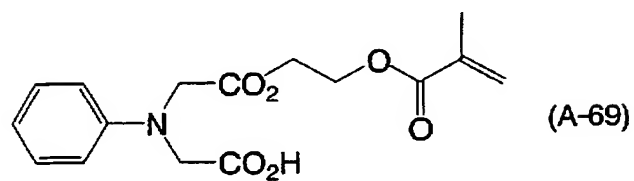
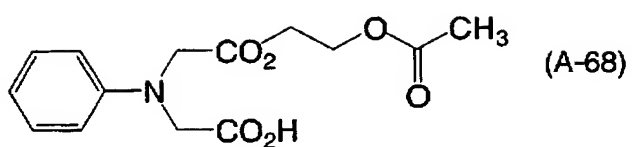
【化10】



【0051】

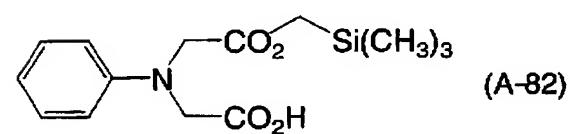
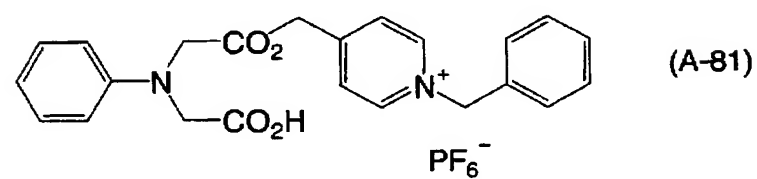
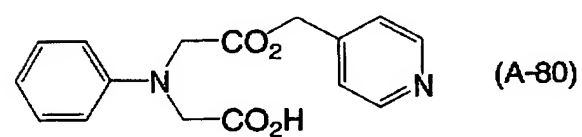
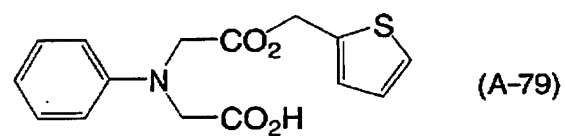
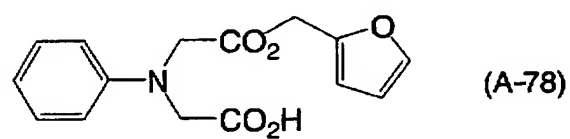
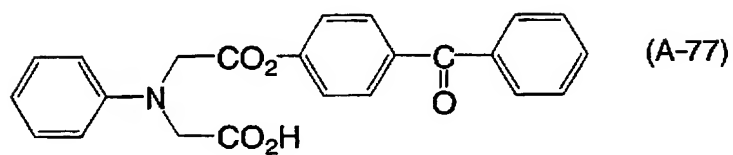
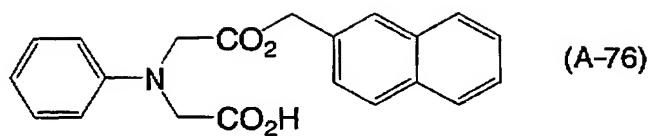


【化 11】



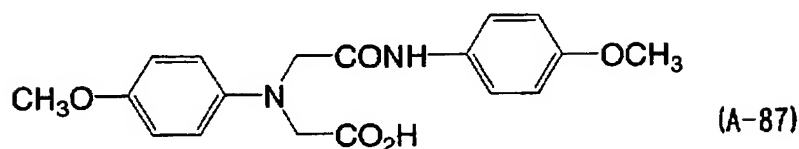
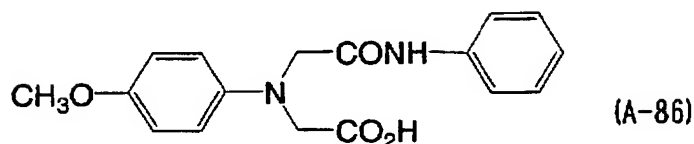
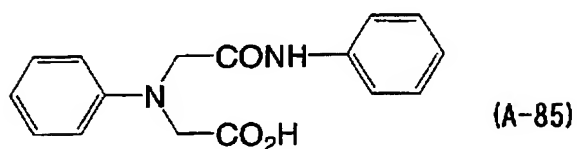
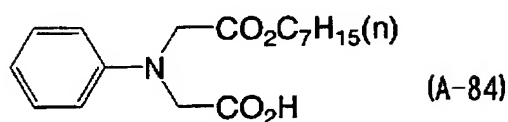
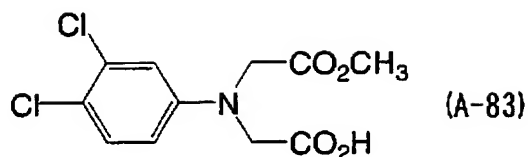
【0052】

【化12】



【0053】

## 【化13】



## 【0054】

次に、本発明に係るモノカルボン酸化合物の代表的な合成例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## ＜化合物（A-24）の合成＞

窒素気流下、2 L のナス型フラスコに、N-フェニルイミノジ酢酸 62.8 g を入れ、トルエン 500 mL で溶解した。無水酢酸 32.0 g を加え、加熱して還流し、攪拌した。1 時間後、室温まで冷却した後、攪拌しながら、ヘキサン 3 L を加えていき、析出させた。ろ過して、N-フェニルイミノジ酢酸無水物 52.0 g を得た。

次に、窒素気流下、200 mL のナス型フラスコに、上記で得られた N-フェ

ニルイミノジ酢酸無水物 5.1 g を入れ、メタノール 60 mL を加えた。室温で、6 時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し（流出溶媒 ヘキサン／酢酸エチル）、化合物（A-24）を 5.7 g 得た。化合物（A-24）であることは、NMR スペクトル、IR スペクトル、質量分析スペクトルから確認した。

#### 【0055】

##### <化合物（A-52）の合成>

窒素気流下、2 L のナス型フラスコに、N-フェニルイミノジ酢酸 62.8 g を入れ、トルエン 500 mL で溶解した。無水酢酸 32.0 g を加え、加熱して還流し、攪拌した。1 時間後、室温まで冷却した後、攪拌しながら、ヘキサン 3 L を加えていき、析出させた。ろ過して、N-フェニルイミノジ酢酸無水物 52.0 g を得た。

窒素気流下、200 mL のナス型フラスコに、上記で得られた N-フェニルイミノジ酢酸無水物 5.1 g を入れ、ベンジルアルコール 50 mL を加えた。室温で、8 時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し（流出溶媒 ヘキサン／酢酸エチル）、化合物（A-52）を 7.2 g 得た。化合物（A-52）であることは、NMR スペクトル、IR スペクトル、質量分析スペクトルから確認した。

#### 【0056】

##### <化合物（A-55）の合成>

窒素気流下、2 L のナス型フラスコに、N-フェニルイミノジ酢酸 62.8 g を入れ、トルエン 500 mL で溶解した。無水酢酸 32.0 g を加え、加熱して還流し、攪拌した。1 時間後、室温まで冷却した後、攪拌しながら、ヘキサン 3 L を加えていき、析出させた。ろ過して、N-フェニルイミノジ酢酸無水物 52.0 g を得た。

窒素気流下、200 mL のナス型フラスコに、上記で得られた N-フェニルイミノジ酢酸無水物 5.1 g を入れ、1-メトキシ-2-プロパノール 50 mL を加えた。室温で、4 時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し（流出溶媒 ヘキサン／酢酸エチル）、化合物（A-

55) を 6.0 g 得た。化合物 (A-55) であることは、NMR スペクトル、IR スペクトル、質量分析スペクトルから確認した。

#### 【0057】

以上に説明した本発明に係るモノカルボン酸化合物は、1 種のみを用いても良く、2 種以上を併用して用いても良い。これらのモノカルボン酸の添加量としては、重合性組成物全固形分中、0.1～70 質量%、好ましくは 0.5～50 質量%、さらに好ましくは 1～30 質量%の割合で添加することができる。添加量が 0.1 質量%未満であると、感度向上効果が不十分となる傾向があり、また、添加量が 70 質量%を超えると、この重合性組成物を平版印刷版原版の記録材料として用いた場合、印刷時に非画像部に汚れが発生したり、硬化前、硬化後の記録層の膜物性が損なわれるおそれがある。

#### 【0058】

##### 〔(B) ラジカル開始剤〕

本発明の重合性組成物には、ラジカル開始剤を含有することを特徴とする。ラジカル開始剤とは、光および／または熱のエネルギーによってラジカルを発生し、後述の (C) エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 つ有する化合物 (重合性化合物) の重合反応を開始、促進させる化合物を指す。

本発明において、好ましいラジカル開始剤としては、(a) 芳香族ケトン類、(b) オニウム塩化合物、(c) 有機過酸化物、(d) チオ化合物、(e) ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、(f) ケトオキシムエステル化合物、(g) ボレート化合物、(h) アジニウム化合物、(i) メタロセン化合物、(j) 活性エステル化合物、(k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物等が挙げられる。以下に、上記 (a)～(k) の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0059】

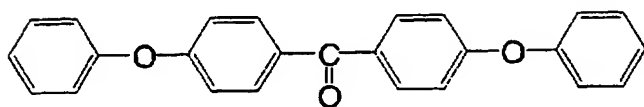
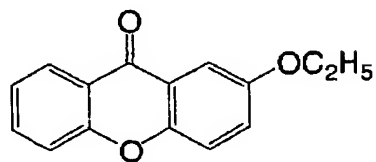
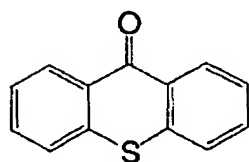
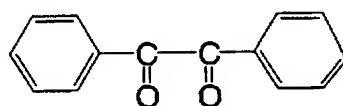
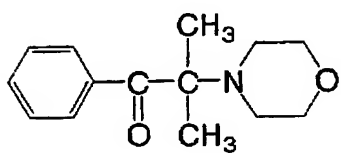
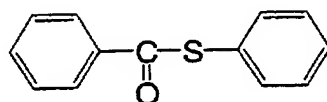
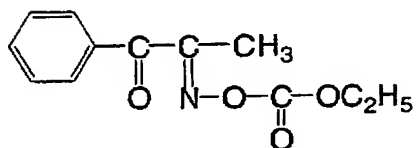
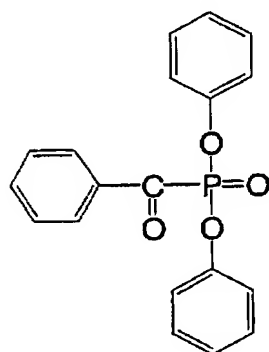
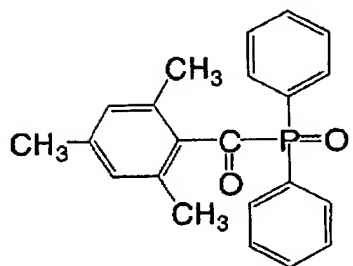
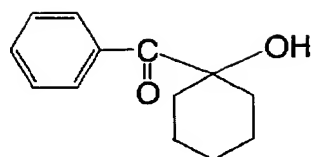
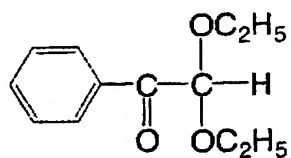
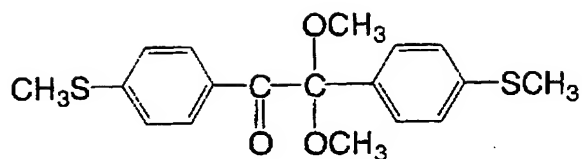
##### (a) 芳香族ケトン類

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい (a) 芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F

． R a b e k ( 1 9 9 3 ) , p 7 7 - 1 1 7 記載のベンゾフェノン骨格あるいは  
チオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、

【 0 0 6 0 】

【化14】

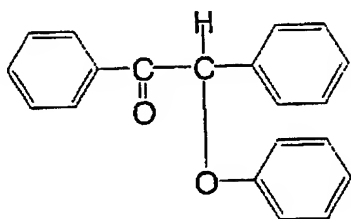


【0061】

が挙げられる。中でも、特に好ましい (a) 芳香族ケトン類の例としては、特公昭 47-6416 記載の  $\alpha$ -チオベンゾフェノン化合物、特公昭 47-3981 記載のベンゾインエーテル化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0062】

【化15】

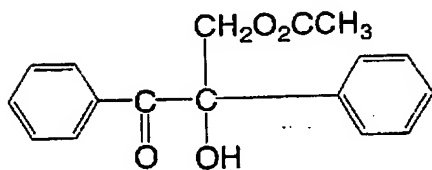


【0063】

特公昭 47-22326 記載の  $\alpha$ -置換ベンゾイン化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0064】

【化16】



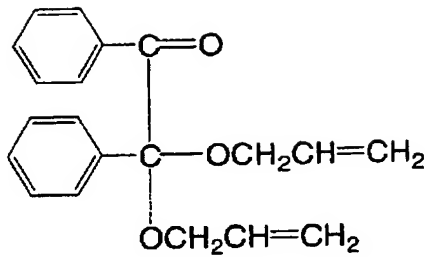
【0065】

特公昭 47-23664 記載のベンゾイン誘導体、特開昭 57-30704 記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭 60-26483 記載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0066】



【化17】

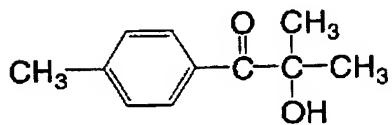


【0067】

特公昭60-26403、特開昭62-81345記載のベンゾインエーテル類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0068】

【化18】

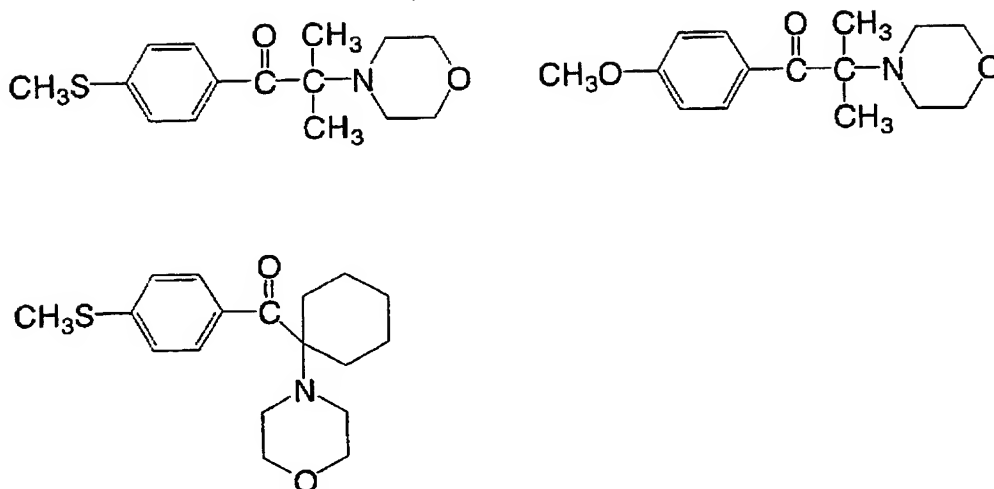


【0069】

特公平1-34242、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の $\alpha$ -アミノベンゾフェノン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0070】

## 【化19】

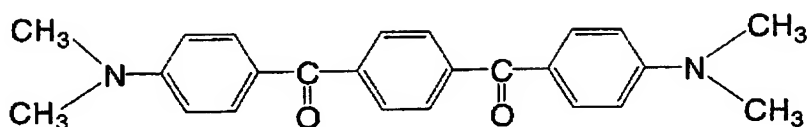


## 【0071】

特開平 2-211452 記載の p-ジメチルアミノベンゾイル) ベンゼン、例えば、下記化合物が挙げられる。

## 【0072】

## 【化20】

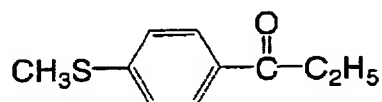


## 【0073】

特開昭 61-194062 記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

## 【0074】

## 【化21】



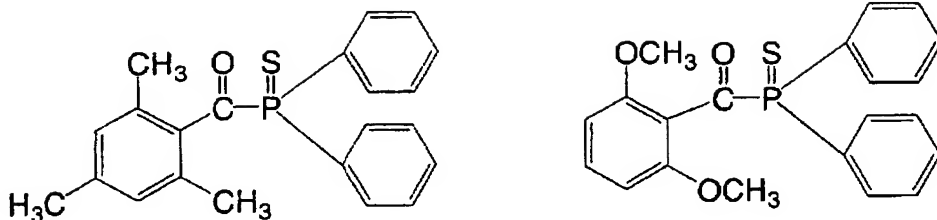
## 【0075】

特公平 2-9597 記載のアシルホスフィンスルフィド、例えば、下記化合物

が挙げられる。

【0076】

【化22】

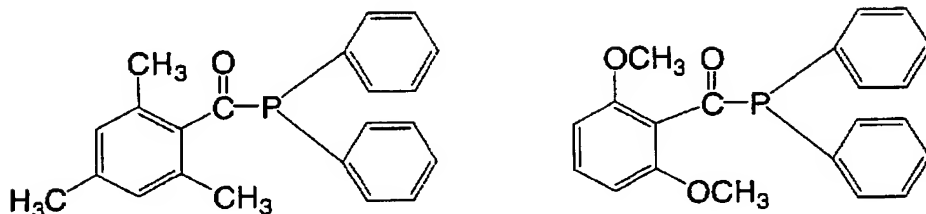


【0077】

特公平2-9596記載のアシルホスフィン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0078】

【化23】



【0079】

また、特公昭63-61950記載のチオキサントン類、特公昭59-42864記載のクマリン類等を挙げることできる。

【0080】

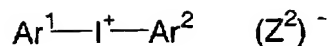
(b) オニウム塩化合物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(b)オニウム塩化合物としては、下記一般式(1)～(3)で表される化合物が挙げられる。

【0081】

## 【化 24】

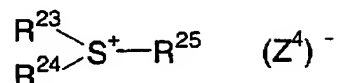
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



## 【0082】

式 (1) 中、 $\text{Ar}^1$  と  $\text{Ar}^2$  は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、または炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(\text{Z}^2)^-$  はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、カルボン酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

## 【0083】

式 (2) 中、 $\text{Ar}^3$  は、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアリールア

ミノ基または、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。(Z<sup>3</sup>)-は(Z<sup>2</sup>)-と同義の対イオンを表す。

#### 【0084】

式(3)中、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>及びR<sup>25</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。(Z<sup>4</sup>)-は(Z<sup>2</sup>)-と同義の対イオンを表す。

#### 【0085】

本発明において、好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、本願出願人が先に提案した特願平11-310623号明細書の段落番号[0030]～[0033]に記載されたものや特願2000-160323号明細書の段落番号[0015]～[0046]に記載されたもの、また、特願2000-266797号、特願2001-号177150号、特願2000-160323号、特願2000-184603号、特願2000-310808号、特願2002-265467号、特願2002-366539号記載の特定の芳香族スルホニウム塩化合物などを挙げることができる。

#### 【0086】

本発明において用いられるオニウム塩は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、平版印刷版原版の取り扱いを白灯下で実施することができる。

#### 【0087】

##### (c) 有機過酸化物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(c)有機過酸化物としては、分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1

、1-ビス(ターシャリイブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(ターシャリイブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(ターシャリイブチルパーオキシ)ブタン、ターシャリイブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、パラメタンハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジターシャリイブチルパーオキサイド、ターシャリイブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ビス(ターシャリイブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリイブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-キサンイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メタートルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ターシャリイブチルパーオキシアセテート、ターシャリイブチルパーオキシピバレート、ターシャリイブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリイブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリイブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリイブチルパーオキシラウレート、ターシャリ-カーボネート、3,3',4,4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (クミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、カルボニルジ(t-ブチルパーオキシ二水素二フタレート)、カルボニルジ(t-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート)等がある。

【0088】

中でも、3, 3' 4, 4' -テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ- t-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましい。

#### 【0089】

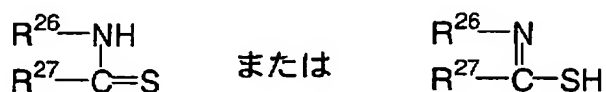
##### (d) チオ化合物

本発明で用いられるラジカル開始剤として好ましい (d) チオ化合物としては、下記一般式 (4) で示される構造を有する化合物が挙げられる。

#### 【0090】

##### 【化25】

##### 一般式 (4)



#### 【0091】

(ここで、R<sup>26</sup>はアルキル基、アリール基または置換アリール基を示し、R<sup>27</sup>は水素原子またはアルキル基を示す。また、R<sup>26</sup>とR<sup>27</sup>は、互いに結合して酸素、硫黄および窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい5員ないし7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。)

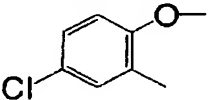
上記一般式 (4) におけるアルキル基としては炭素原子数1～4個のものが好ましい。またアリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数6～10個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。R<sup>27</sup>は、好ましくは

炭素原子数 1 ～ 4 個のアルキル基である。一般式 (4). で示されるチオ化合物の具体例としては、下記に示すような化合物が挙げられる。

【 0 0 9 2 】



## 【化 26】

No.	$R^{26}$	$R^{27}$
1	$-H$	$-H$
2	$-H$	$-CH_3$
3	$-CH_3$	$-H$
4	$-CH_3$	$-CH_3$
5	$-C_6H_5$	$-C_2H_5$
6	$-C_6H_5$	$-C_4H_9$
7	$-C_6H_4Cl$	$-CH_3$
8	$-C_6H_4Cl$	$-C_4H_9$
9	$-C_6H_4-CH_3$	$-C_4H_9$
10	$-C_6H_4-OCH_3$	$-CH_3$
11	$-C_6H_4-OCH_3$	$-C_2H_5$
12	$-C_6H_4-OC_2H_5$	$-CH_3$
13	$-C_6H_4-OC_2H_5$	$-C_2H_5$
14	$-C_6H_4-OCH_3$	$-C_4H_9$
15	$-(CH_2)_2-$	
16	$-(CH_2)_2-S-$	
17	$-CH(CH_3)-CH_2-S-$	
18	$-CH_2-CH(CH_3)-S-$	
19	$-C(CH_3)_2-CH_2-S-$	
20	$-CH_2-C(CH_3)_2-S-$	
21	$-(CH_2)_2-O-$	
22	$-CH(CH_3)-CH_2-O-$	
23	$-C(CH_3)_2-CH_2-O-$	
24	$-CH=CH-N(CH_3)-$	
25	$-(CH_2)_3-S-$	
26	$-(CH_2)_2-CH(CH_3)-S-$	
27	$-(CH_2)_3-O-$	
28	$-(CH_2)_5-$	
29	$-C_6H_4-O-$	
30	$-N=C(SCH_3)-S-$	
31	$-C_6H_4-NH-$	
32		

【0093】

## (e) ヘキサアリアルビイミダゾール化合物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(e)ヘキサアリアルビイミダゾール化合物としては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号記載のロフィンダイマー類、例えば2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-ブROMOFENIL)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

## 【0094】

## (f) ケトオキシムエステル化合物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(f)ケトオキシムエステル化合物としては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンシルホニルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

## 【0095】

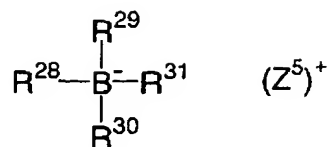
## (g) ボレート化合物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(g)ボレート化合物の例としては、下記一般式(5)で表される化合物を挙げることができる。

## 【0096】

## 【化 27】

## 一般式 (5)



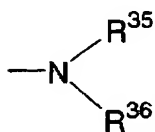
【0097】

(ここで、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$ および $\text{R}^{31}$ は互いに同一でも異なってもよく、各々置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアルキニル基、又は置換もしくは非置換の複素環基を示し、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$ および $\text{R}^{31}$ はその2個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$ および $\text{R}^{31}$ のうち、少なくとも1つは置換もしくは非置換のアルキル基である。 $(\text{Z}^5)^+$ はアルカリ金属カチオンまたは第4級アンモニウムカチオンを示す。)

上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数1～18のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子 (例えば $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ など)、シアノ基、ニトロ基、アリール基 (好ましくはフェニル基)、ヒドロキシ基、 $-\text{COOR}^{32}$  (ここで $\text{R}^{32}$ は水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)、 $-\text{OCOR}^{33}$ 又は $-\text{OR}^{34}$  (ここで $\text{R}^{33}$ 、 $\text{R}^{34}$ は炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)、及び下記式で表されるものを置換基として有するものが含まれる。

【0098】

## 【化 28】



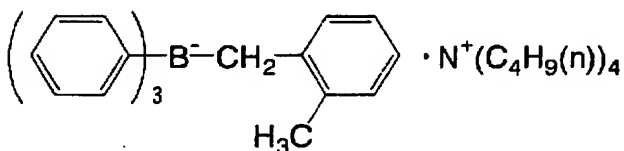
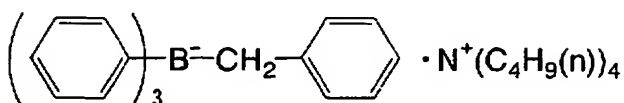
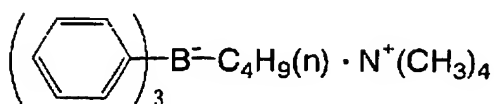
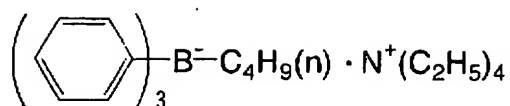
【0099】

(ここで  $R^{35}$ 、 $R^{36}$  は独立して水素原子、炭素数 1 ～ 14 のアルキル基、又はアリール基を示す)

上記  $R^{28} \sim R^{31}$  のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの 1 ～ 3 環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数 1 ～ 14 のアルキル基を有するものが含まれる。上記  $R^{28} \sim R^{31}$  のアルケニル基としては、炭素数 2 ～ 18 の直鎖、分枝、環状のものが含まれ。置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記  $R^{28} \sim R^{31}$  のアルキニル基としては、炭素数 2 ～ 28 の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記  $R^{28} \sim R^{31}$  の複素環基としては N、S および O の少なくとも 1 つを含む 5 員環以上、好ましくは 5 ～ 7 員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式 (5) で示される化合物例としては具体的には米国特許 3,567,453 号、同 4,343,891 号、ヨーロッパ特許 109,772 号、同 109,773 号に記載されている化合物および以下に示すものが挙げられる。

【0100】

## 【化 29】



## 【0101】

## (h) アジニウム化合物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい (h) アジニウム塩化合物としては、特開昭 63-138345 号、特開昭 63-142345 号、特開昭 63-142346 号、特開昭 63-143537 号ならびに特公昭 46-42363 号記載の N-O 結合を有する化合物群をあげることができる。

## 【0102】

## (i) メタロセン化合物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい (i) メタロセン化合物としては、特開昭 59-152396 号、特開昭 61-151197 号、特開昭 63-41484 号、特開平 2-249 号、特開平 2-4705 号記載のチタノセン化合物ならびに、特開平 1-304453 号、特開平 1-152109 号記載の鉄-アレーン錯体をあげることができる。

## 【0103】

上記チタノセン化合物の具体例としては、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-

ジークロライド、ジークロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジークロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジークロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジークロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジークロペンタジエニル-Ti-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジークロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウムビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(メチルスルホンアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチルビアロイル-アミノ)フェニル]チタン、

**【0104】**

ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル(4-クロロベンゾイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ベンジル-2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-(2-エチルヘキシル)-4-トリル-スルホン)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-(3-オキサヘプチル)ベンゾイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-(3, 6-ジオキサデシル)ベンゾイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチルスルホン)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(トリフルオロアセチルアミノ)フェニル]チタン、

**【0105】**

ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(2-クロロベンゾイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(4-クロロベンゾイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-(3, 6-ジオキサデシル)-2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-(3, 7-ジメチル-7-メトキシオクチル)ベンゾイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-シクロヘキシルベンゾイルアミノ)フェニル]チタン、等を挙げることができる。

## 【0106】

## (j) 活性エステル化合物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(j) 活性エステル化合物としては、特公昭62-6223記載のイミドスルホネート化合物、特公昭63-14340号、特開昭59-174831号記載の活性スルホネート類をあげることができる。

## 【0107】

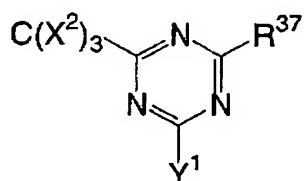
## (k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物としては、下記一般式(6)から(12)のものを挙げることができる。

## 【0108】

## 【化30】

## 一般式(6)



## 【0109】

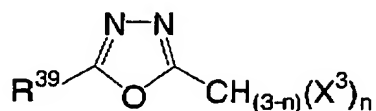
(式中、 $X^2$ はハロゲン原子を表わし、 $Y^1$ は $-C(X^2)_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^3$

8、 $-NR^{38}$ 、 $-OR^{38}$ を表わす。ここで $R^{38}$ はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。また $R^{37}$ は $-C(X^2)_3$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基、を表わす。  
)

【0110】

【化31】

一般式(7)



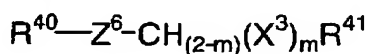
【0111】

(ただし、 $R^{39}$ は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ニトロ基又はシアノ基であり、 $X^3$ はハロゲン原子であり、 $n$ は1～3の整数である。)

【0112】

【化32】

一般式(8)

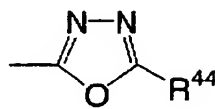
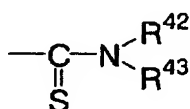
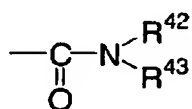


【0113】

(ただし、 $R^{40}$ は、アリール基又は置換アリール基であり、 $R^{41}$ は、以下に示す基又はハロゲンであり、 $Z^6$ は $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 又は $-SO_2-$ であり、 $X^3$ はハロゲン原子であり、 $m$ は1又は2である。)

【0114】

【化33】





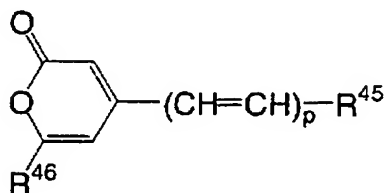
【0115】

( $R^{42}$ 、 $R^{43}$ はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、 $R^{44}$ は一般式(6)中の $R^{38}$ と同じである。)

【0116】

【化34】

一般式(9)



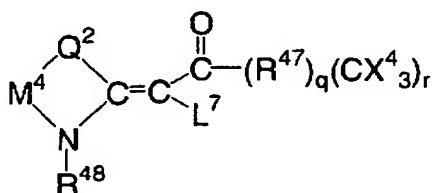
【0117】

(ただし、式中、 $R^{45}$ は置換されていてもよいアリール基又は複素環式基であり、 $R^{46}$ は炭素原子1～3個を有するトリハロアルキル基又はトリハロアルケニル基であり、 $p$ は1、2又は3である。)

【0118】

【化35】

一般式(10)



【0119】

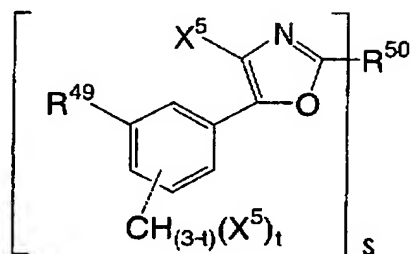
(式(10)は、トリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物を表す。 $L^7$ は水素原子又は式： $CO-(R^{47})_q(C(X^4)_3)_r$ の置換基であり、 $Q^2$ はイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1,2-イレン基、1,2-フェニレン基又はN-R基であり、 $M^4$ は置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は1,2-アリーレン基であり、 $R^{48}$ はアルキル基、アラルキル基又はアルコキシアルキル基であり

、 $R^{47}$ は炭素環式又は複素環式の2価の芳香族基であり、 $X^4$ は塩素、臭素またはヨウ素原子であり、 $q = 0$ 及び $r = 1$ であるか又は $q = 1$ 及び $r = 1$ 又は2である。)

【0120】

【化36】

一般式(11)



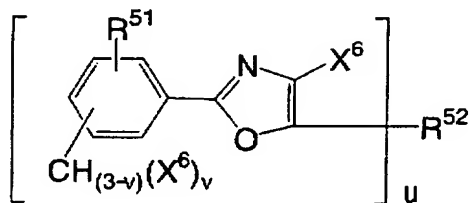
【0121】

(式(11)は、4-ハロゲノ-5-(ハロゲノメチルフェニル)-オキサゾール誘導体を表す。 $X^5$ はハロゲン原子であり、 $t$ は1~3の整数であり、 $s$ は1~4の整数であり、 $R^{49}$ は水素原子又は $CH_{3-t}X^5_t$ 基であり、 $R^{50}$ は $s$ 価の置換されていてもよい不飽和有機基である。)

【0122】

【化37】

一般式(12)



【0123】

(式(12)は、2-(ハロゲノメチルフェニル)-4-ハロゲノ-オキサゾール誘導体を表す。 $X^6$ はハロゲン原子であり、 $v$ は1~3の整数であり、 $u$ は

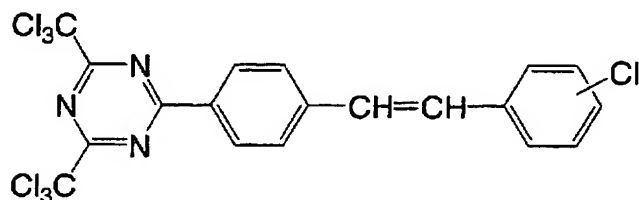
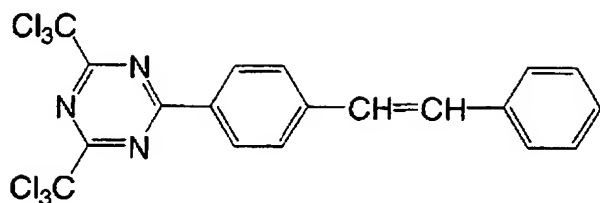
1～4の整数であり、 $R^{51}$ は水素原子又は $CH_3-vX^6_v$ 基であり、 $R^{52}$ はu価の置換されていてもよい不飽和有機基である。)

#### 【0124】

このような炭素-ハロゲン結合を有する化合物の具体例としては、たとえば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924 (1969) 記載の化合物、たとえば、2-フェニル4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2',4'-ジクロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-n-ノニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリクロルエチル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、たとえば、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、たとえば、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4,7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

#### 【0125】

## 【化 38】

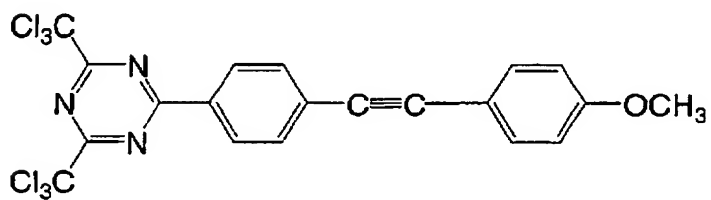
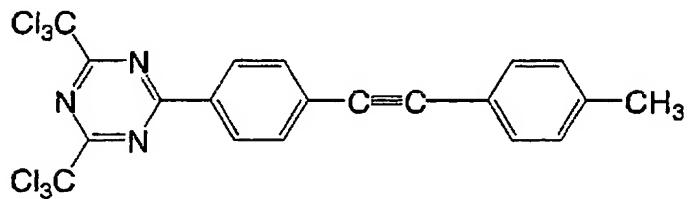
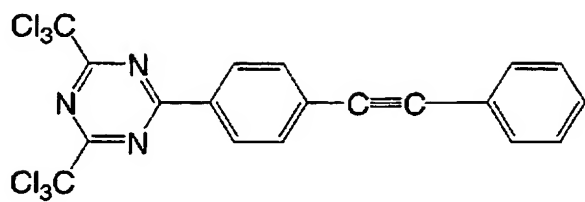


## 【0126】

また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. 29、1527 (1964) 記載の化合物、たとえば2-メチル-4,6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。さらに特開昭62-58241号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

## 【0127】

## 【化 39】

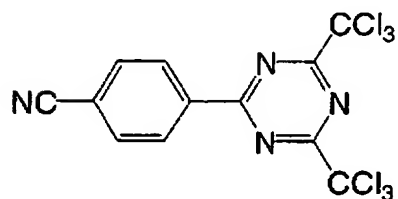
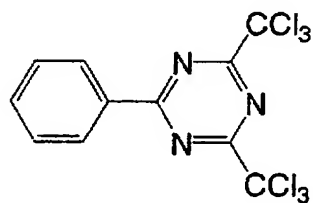
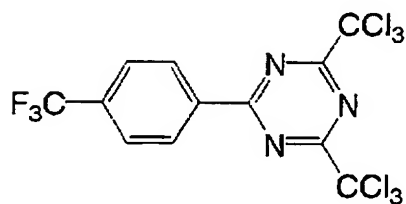


## 【0128】

更に特開平5-281728号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

## 【0129】

## 【化 40】

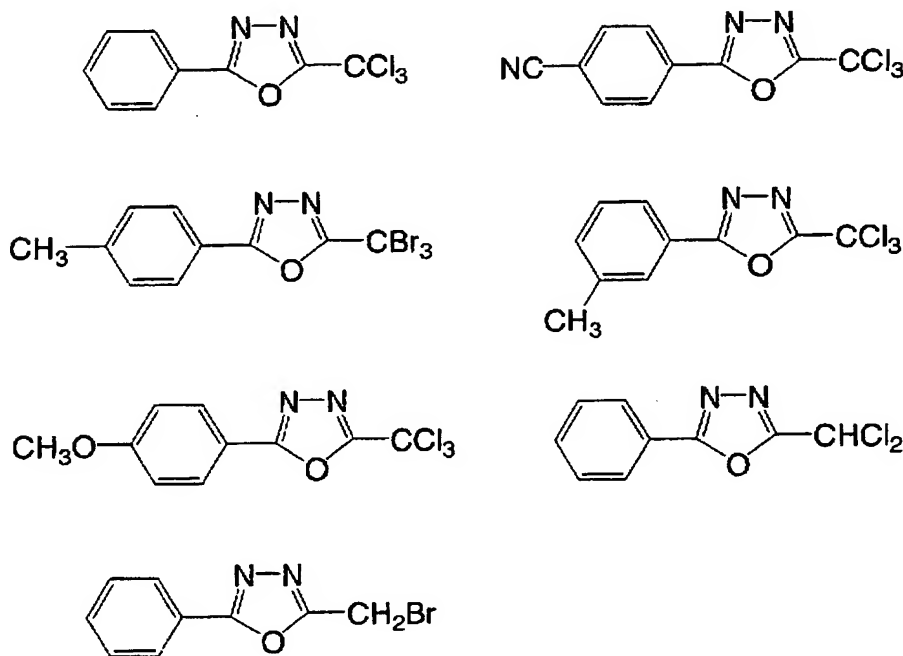


## 【0130】

あるいはさらにM. P. Hutt、E. F. ElslagerおよびL. M. Herbel著「Journal of Heterocyclic chemistry」第7巻（No. 3）、第511頁以降（1970年）に記載されている合成方法に準じて、当業者が容易に合成することができる次のような化合物群、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

## 【0131】

## 【化41】



## 【0132】

## (1) アゾ系化合物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(i)アゾ系化合物としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスプロピオニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミドオキ

シム)、2, 2'-アゾビス [2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]  
、2, 2'-アゾビス {2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-  
2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス [2-メチ  
ル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス (N-シクロ  
ヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス (N-シクロ  
ロベニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス (2, 4, 4  
-トリメチルペンタン)等を挙げることができる。

### 【0133】

本発明におけるラジカル開始剤のさらにより好ましい例としては、上述の (a)  
) 芳香族ケトン類、(b) オニウム塩化合物、(c) 有機過酸化物、(e) ヘキサ  
アリアルビイミダゾール化合物、(i) メタロセン化合物、(k) 炭素ハロゲン  
結合を有する化合物、を挙げることができ、さらに最も好ましい例としては、  
芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、チタノセン化合物、一般式 (6)  
) であらわされるトリハロメチル-S-トリアジン化合物を挙げることができる。  
。

### 【0134】

これらのラジカル開始剤は、重合性組成物の全固形分に対し、0.1~50 質  
量%、好ましくは、0.5~30 質量%、特に好ましくは5~20 質量%の割合  
で重合性組成物中に添加することができる。

本発明におけるラジカル開始剤は単独もしくは2種以上の併用によって好適に  
用いられる。

### 【0135】

[(C) エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物]

本発明の重合性組成物に使用される、エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ  
有する化合物(重合性化合物)は、エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好  
ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分  
野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用  
いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体

、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

#### 【0136】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、



ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

#### 【0137】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサングリオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

#### 【0138】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

#### 【0139】

その他のエステル例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

#### 【0140】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

#### 【0141】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

#### 【0142】

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_4)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}_5)\text{OH}$  . . . 一般式  
(ただし、 $\text{R}_4$ 及び $\text{R}_5$ は、H又は $\text{CH}_3$ を示す。)

#### 【0143】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好

適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた重合性組成物を得ることができる。

#### 【0144】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

#### 【0145】

これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、その利用目的、例えば、本発明の重合性組成物を平版印刷版原版の記録材料として用いる場合には、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定することができる。例えば、次のような観点から選択される。感光スピードの点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や疎水性の高い化合物は、感光スピードや膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、記録層中の他の成分（例えばバインダーポリマー、開始剤、

着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。また、基板や後述のオーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。記録層中の重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、記録層の粘着性による製造工程上の問題(例えば、記録層成分の転写、粘着に由来する製造不良)や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、重合性化合物は、重合性組成物中の不揮発性成分に対して、好ましくは5～80重量%、更に好ましくは25～75重量%の範囲で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、更に場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

#### 【0146】

##### 〔(D) 赤外線吸収剤〕

本発明の重合性組成物は、赤外光を吸収し、熱エネルギーに変換する赤外線吸収剤を含有することを特徴とする。この赤外線吸収剤が吸収し得る波長の露光により上記ラジカル開始剤のラジカル発生反応や、それによる上記重合性化合物の重合反応が促進されるものである。このような赤外線吸収剤としては、公知の分光増感色素または光を吸収して光ラジカル開始剤と相互作用する染料あるいは顔料が挙げられる。

#### 【0147】

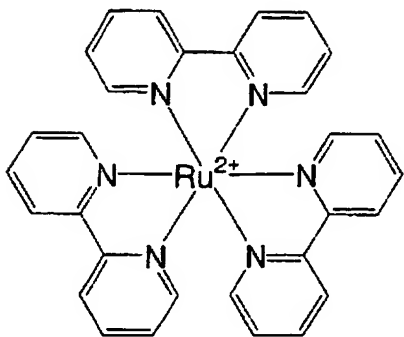
##### <分光増感色素あるいは染料>

本発明に用いられる赤外線吸収剤として好ましい分光増感色素または染料は、多核芳香族類(例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン)、キサンテン類(例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル)、シアニン類(例えば、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン)、メロシアニン類(例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン)、チアジン類

(例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー)、アクリジン類(例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン)、フタロシアニン類(例えば、フタロシアニン、メタルフタロシアニン)、ポルフィリン類(例えば、テトラフェニルポルフィリン、中心金属置換ポルフィリン)、クロロフィル類(例えば、クロロフィル、クロロフィリン、中心金属置換クロロフィル)、金属錯体、アントラキノン類、例えば(アントラキノン)、スクアリウム類、例えば(スクアリウム)、例えば、下記化合物等が挙げられる。

【0148】

【化42】

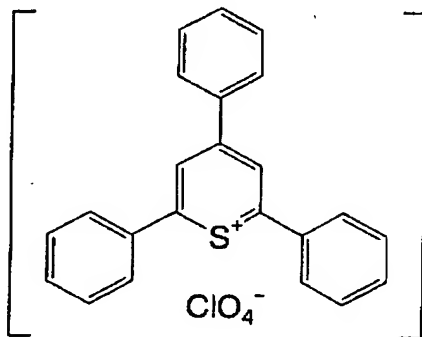
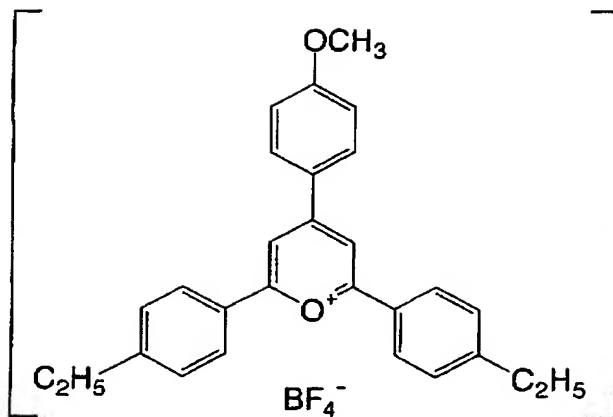


【0149】

より好ましい分光増感色素又は染料としては、特公昭40-28499号記載のピリリウム塩類、例えば、

【0150】

【化 4 3】

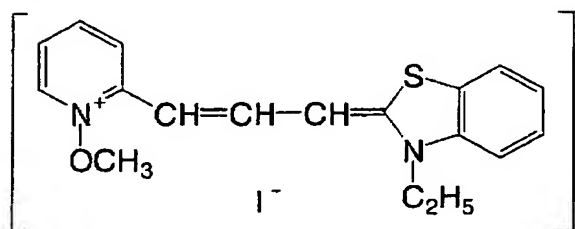
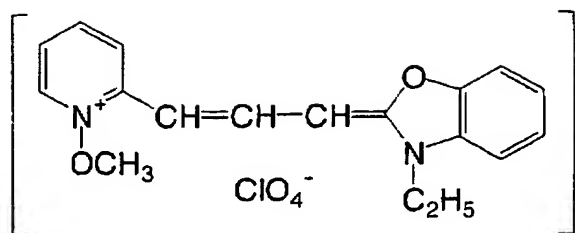


【0151】

特公昭46-42363号記載のシアニン類、例えば、

【0152】

【化 4 4】

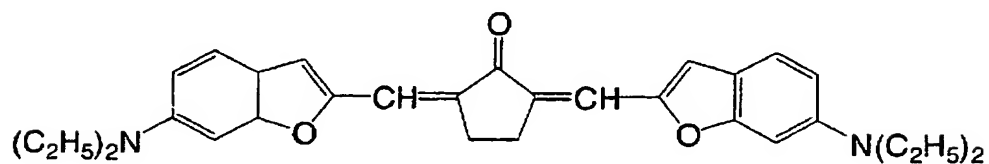
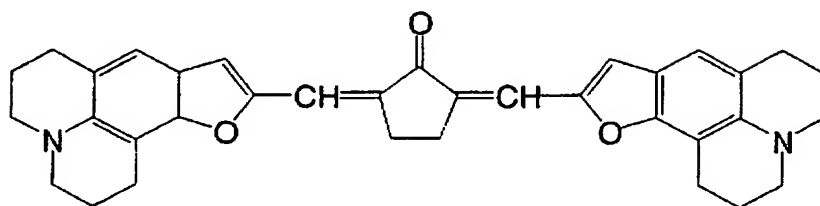


【0153】

特開平 2-63053 号記載のベンゾフラン色素、例えば、

【0154】

【化 4 5】

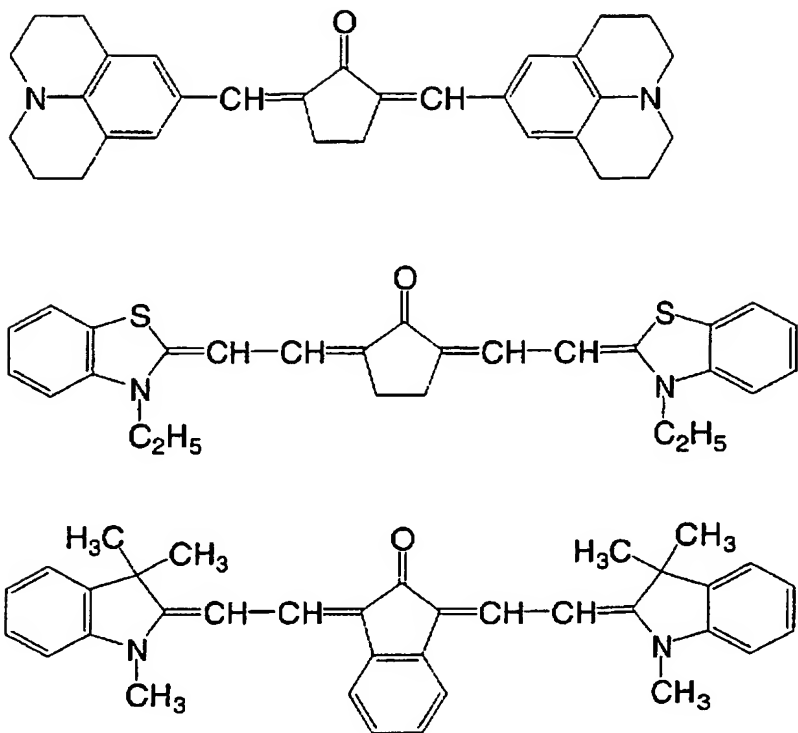


【0155】

特開平 2-85858 号、特開平 2-216154 号の共役ケトン色素、例えば

【0156】

【化 4 6】

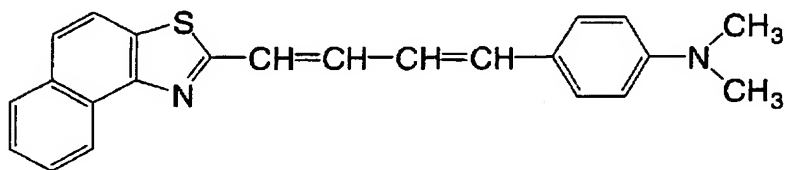


【0157】

特開昭57-10605号記載の色素、特公平2-30321号記載のアゾシン  
ナミリデン誘導体、例えば、

【0158】

【化 4 7】



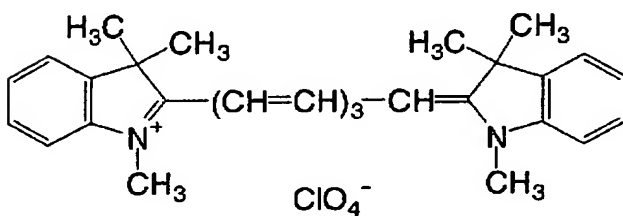
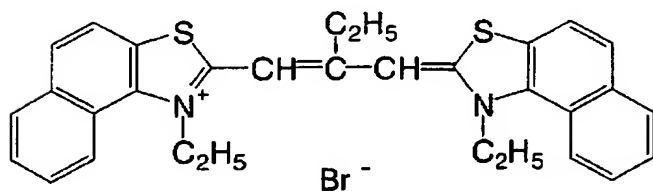
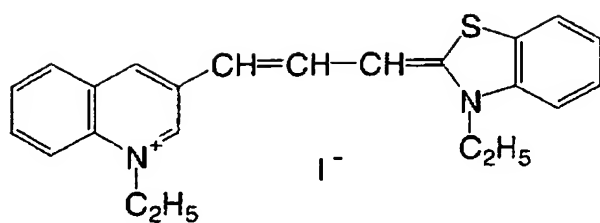
【0159】

特開平1-287105号記載のシアニン系色素、例えば、

【0160】



【化 48】

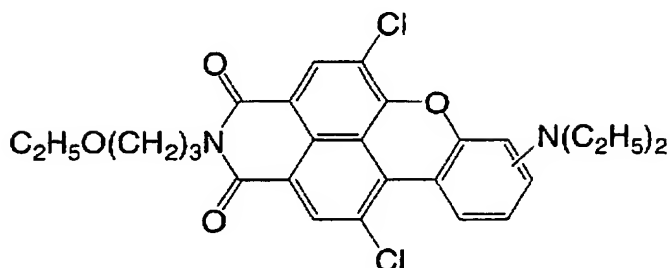
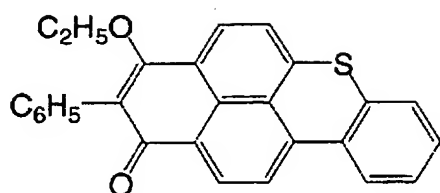


【0161】

特開昭 62-31844 号、特開昭 62-31848 号、特開昭 62-14304 3 号記載のキサンテン系色素、例えば、

【0162】

【化 49】

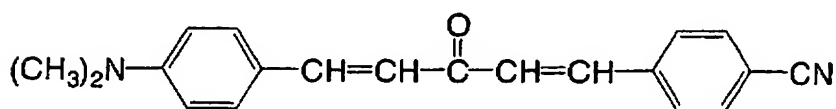
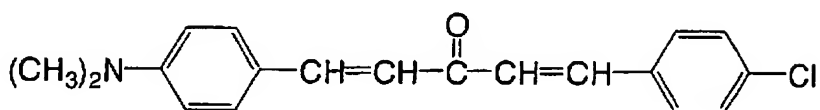


【0163】

特公昭59-28325号記載のアミノスチリルケトン、例えば、

【0164】

【化50】



【0165】

等を挙げることができる。

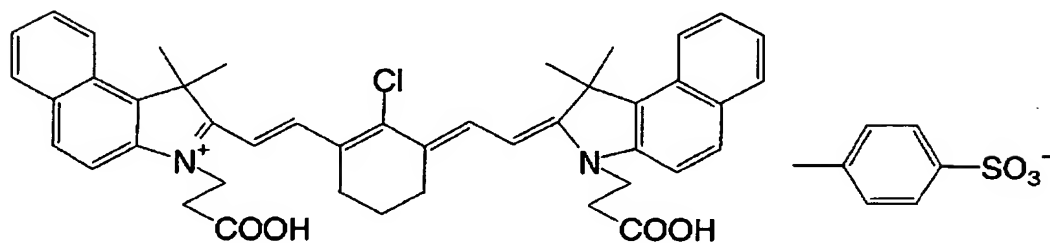
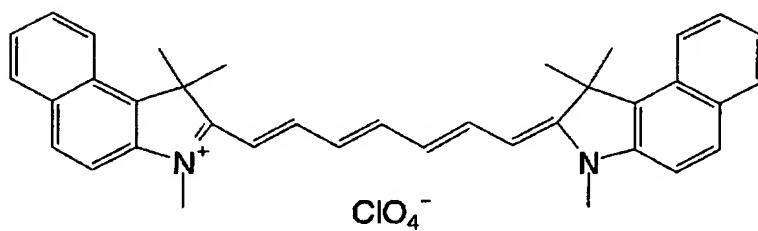
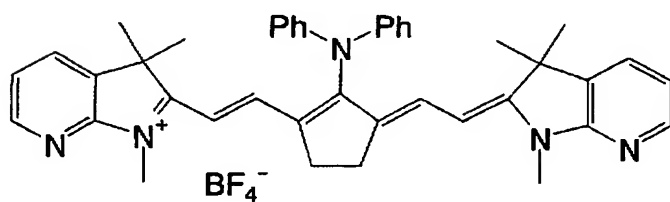
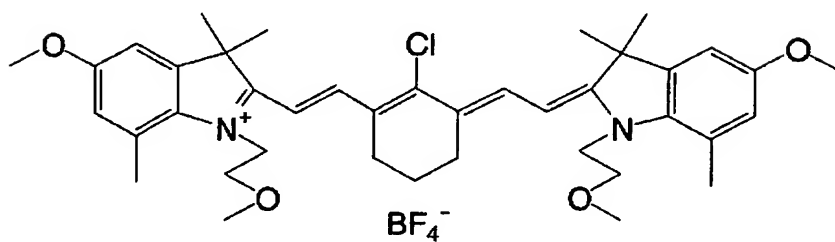
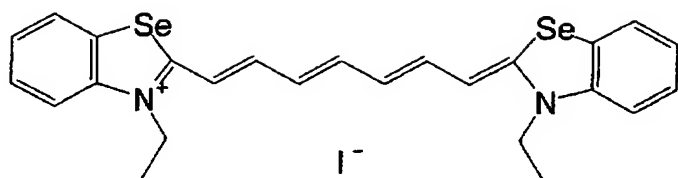
また、増感色素として特に以下の赤外線吸収剤（染料或いは顔料）も好適に使用される。好ましい前記染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号公報等に記載されているシアニン染料、英国特許434,875号明細書記載のシアニン染料等を挙げることができる。

## 【 0 1 6 6 】

その他、本発明において好適に用いることのできるシアニン色素としては、特開 2 0 0 1 - 1 3 3 9 6 9 公報の段落番号 [ 0 0 1 7 ] ~ [ 0 0 1 9 ] 、特開 2 0 0 2 - 4 0 6 3 8 公報の段落番号 [ 0 0 1 2 ] ~ [ 0 0 3 8 ] 、特開 2 0 0 2 - 2 3 3 6 0 公報の段落番号 [ 0 0 1 2 ] ~ [ 0 0 2 3 ] に記載されたものを挙げることができる。また、具体例としては、以下に例示するものも挙げられる。

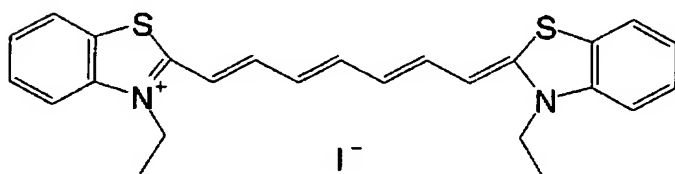
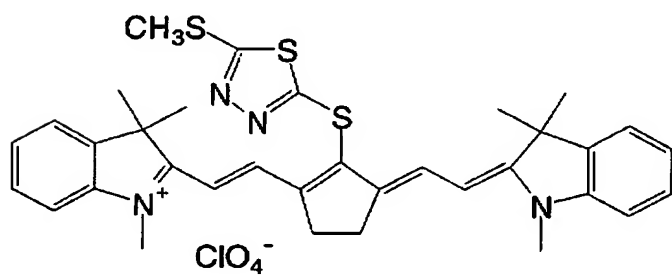
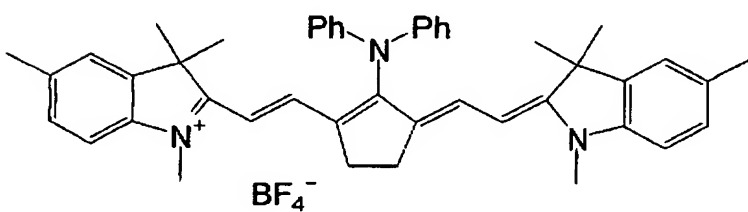
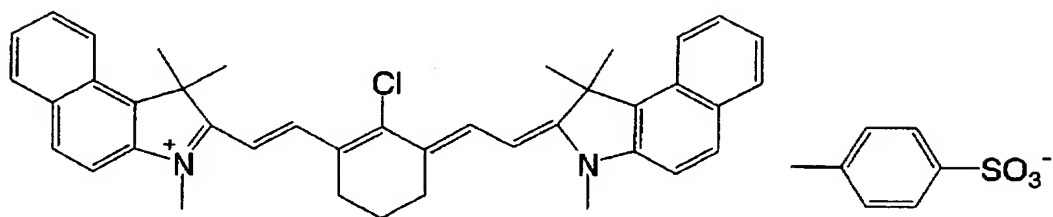
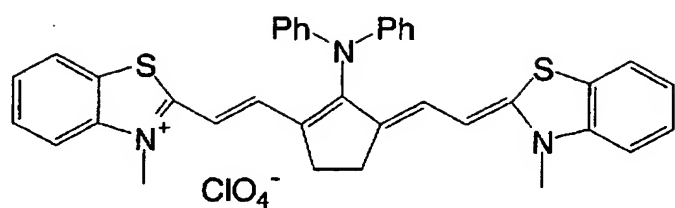
## 【 0 1 6 7 】

【化 51】

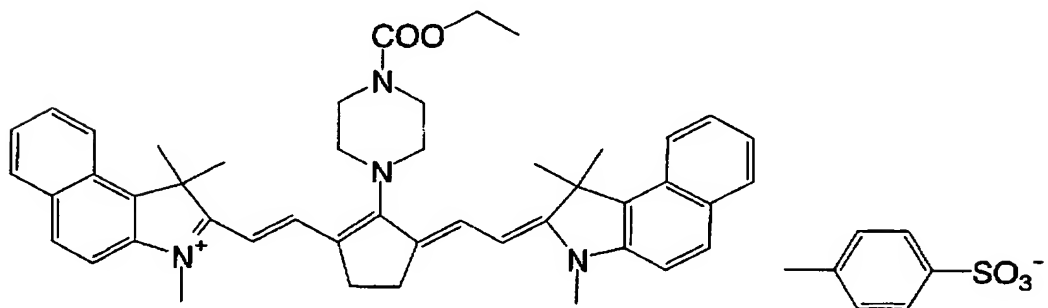
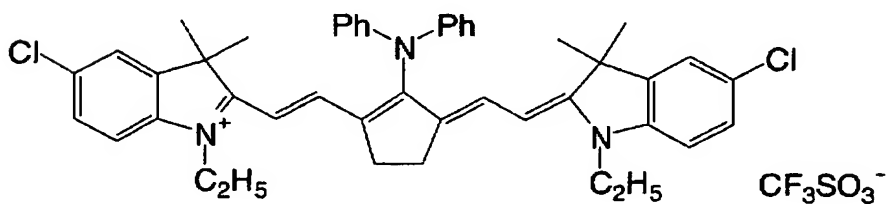
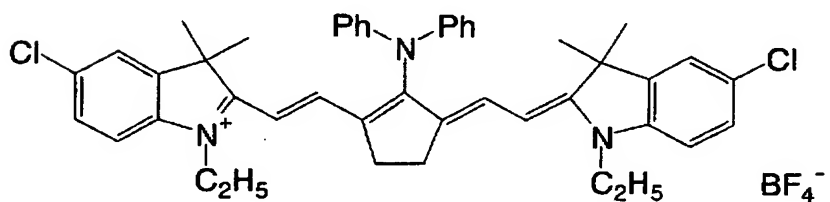
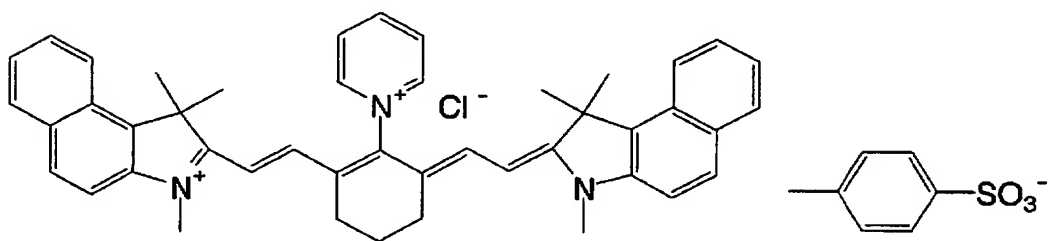


【0168】

【化 5 2】



【0169】



また、米国特許第5, 156, 938号明細書に記載の近赤外吸収増感剤も好

適に用いられ、さらに、米国特許第 3, 881, 924 号明細書に記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭 57-142645 号（米国特許第 4, 327, 169 号）公報に記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭 58-181051 号、同 58-220143 号、同 59-41363 号、同 59-84248 号、同 59-84249 号、同 59-146063 号、同 59-146061 号公報に記載のピリリウム系化合物、特開昭 59-216146 号公報に記載のシアニン色素、米国特許第 4, 283, 475 号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や、特公平 5-13514 号、同 5-19702 号公報に記載されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

#### 【0171】

また、米国特許第 4, 756, 993 号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料、EP 916513 A2 号明細書に記載のフタロシアニン系染料も好ましい染料として挙げることができる。

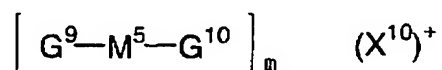
#### 【0172】

さらに、特願平 10-79912 号公報に記載のアニオン性赤外線吸収剤も、好適に使用することができる。アニオン性赤外線吸収剤とは、実質的に赤外線を吸収する色素の母核にカチオン構造がなく、アニオン構造を有するものを示す。例えば、（イ）アニオン性金属錯体、（ロ）アニオン性カーボンブラック、（ハ）アニオン性フタロシアニン、さらに（ニ）下記一般式（21）で表される化合物などが挙げられる。これらのアニオン性赤外線吸収剤の対カチオンは、プロトンを含む一価の陽イオン、あるいは多価の陽イオンである。

#### 【0173】

##### 【化 54】

##### 一般式（21）



#### 【0174】

ここで、（イ）アニオン性金属錯体とは、実質的に光を吸収する錯体部の中心

金属および配位子全体でアニオンとなるものを示す。

【0175】

(ロ) アニオン性カーボンブラックは、置換基としてスルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸基等のアニオン基が結合しているカーボンブラックが挙げられる。これらの基をカーボンブラックに導入するには、カーボンブラック便覧第三版（カーボンブラック協会編、1995年4月5日、カーボンブラック協会発行）第12頁に記載されるように、所定の酸でカーボンブラックを酸化する等の手段をとればよい。

【0176】

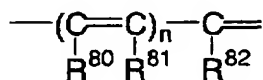
(ハ) アニオン性フタロシアニンは、フタロシアニン骨格に、置換基として、先に(ロ)の説明において挙げたアニオン基が結合し、全体としてアニオンとなっているものを示す。

【0177】

次に、前記(ニ)一般式(21)で表される化合物、について、詳細に説明する。前記一般式(21)中、 $G^9$ はアニオン性置換基を表し、 $G^{10}$ は中性の置換基を表す。 $(X^{10})^+$ は、プロトンを含む1～m価のカチオンを表し、mは1ないし6の整数を表す。 $M^5$ は共役鎖を表し、この共役鎖 $M^5$ は置換基や環構造を有していてもよい。共役鎖 $M^5$ は、下記式で表すことができる。

【0178】

【化55】



【0179】

式中、 $R^{80}$ 、 $R^{81}$ 、 $R^{82}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基を表し、これらは互いに連結して環構造を形成していてもよい。nは、1～8の整数を表す。

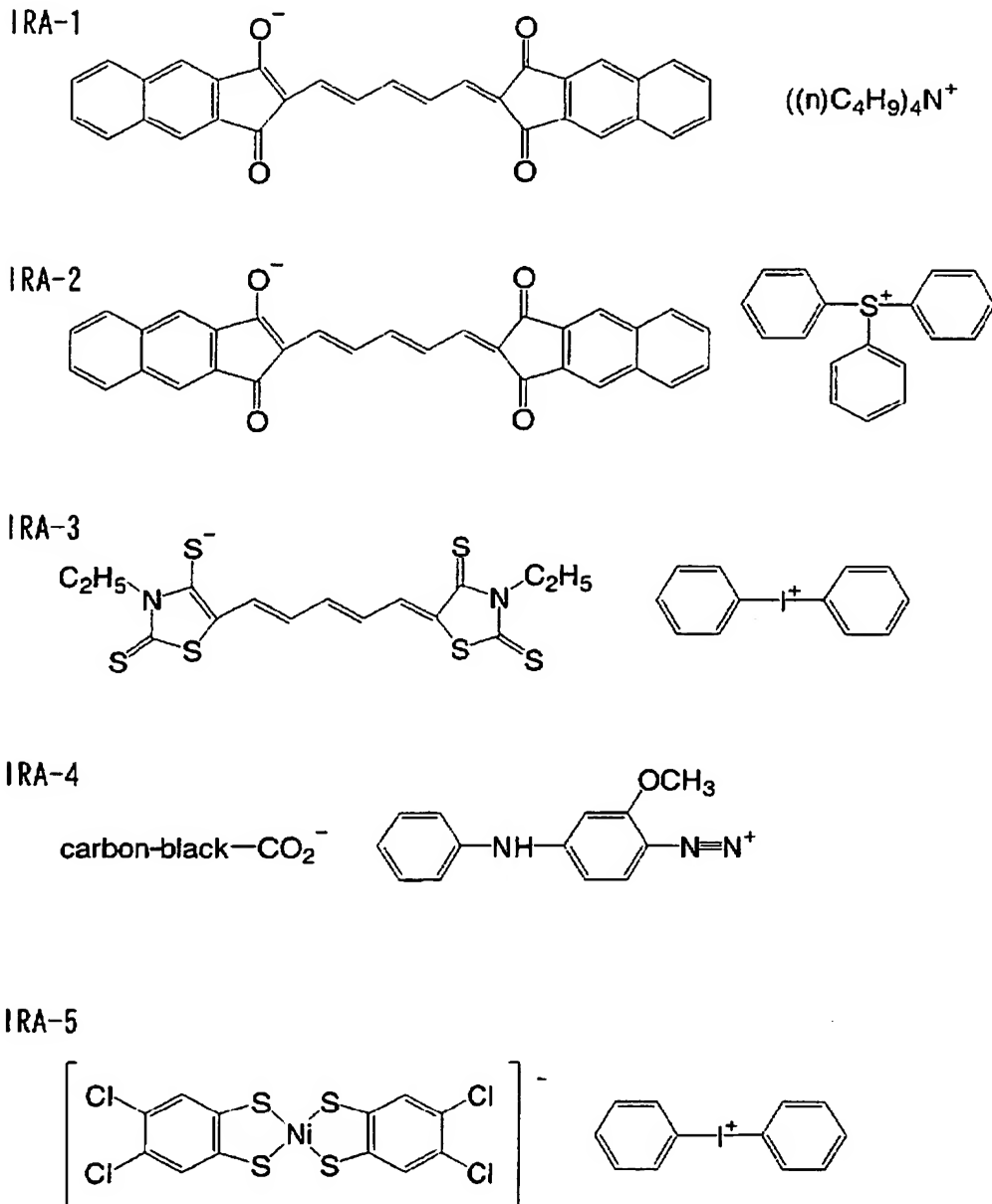
【0180】



前記一般式(21)で表されるアニオン性赤外線吸収剤のうち、以下のIRA-1～IRA-5のものが、好ましく用いられる。

【0181】

【化56】



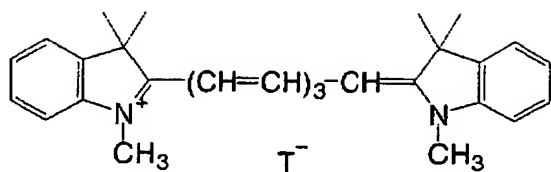
【0182】

また、以下のIRC-1～IRC-44に示すカチオン性赤外線吸収剤も好ましく使用できる。

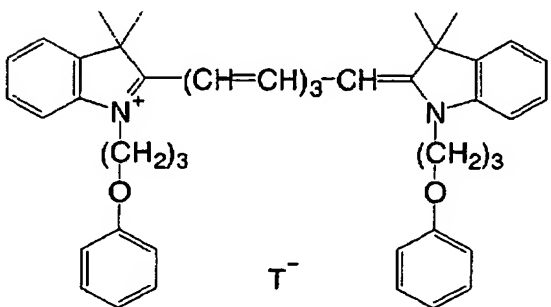
【0183】

【化57】

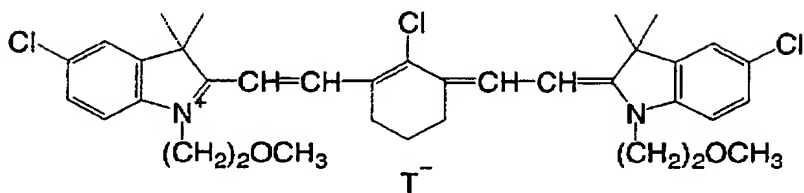
IRC-1



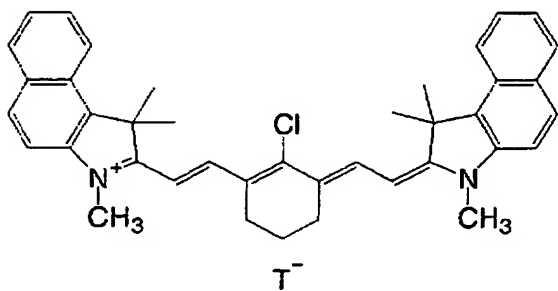
IRC-2



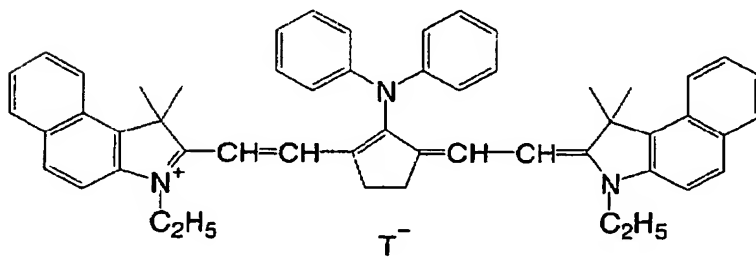
IRC-3



IRC-4



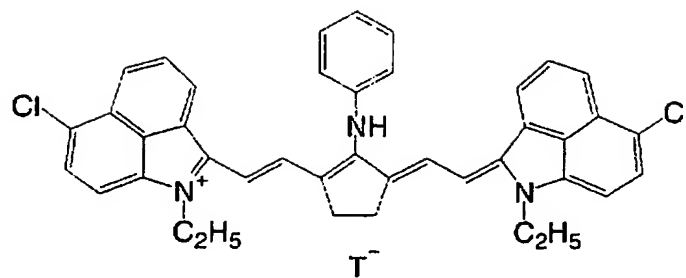
IRC-5



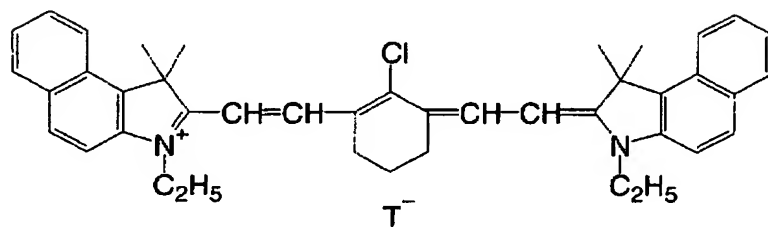
【0184】

【化 58】

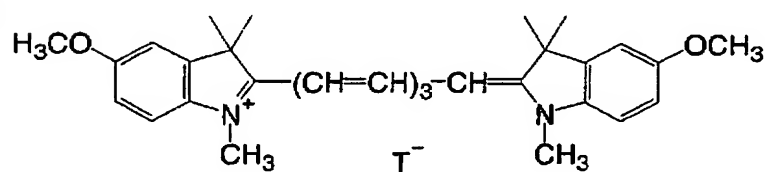
IRC-6



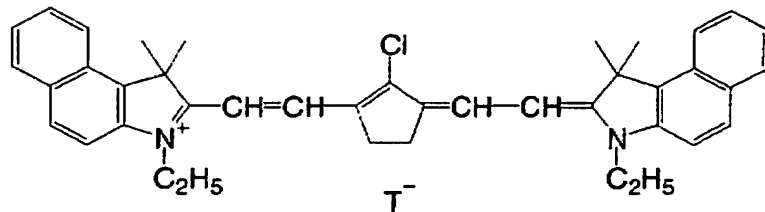
IRC-7



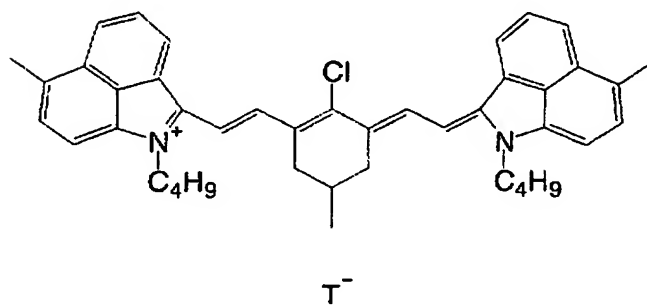
IRC-8



IRC-9



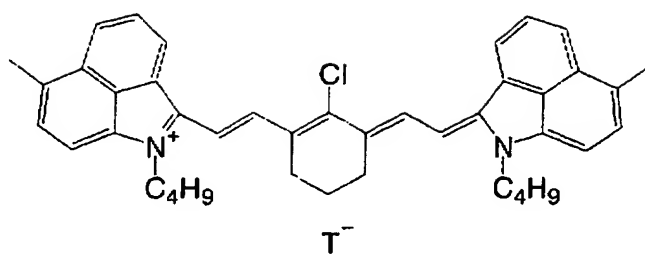
IRC-10



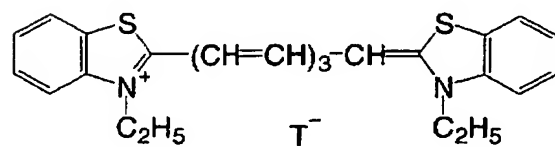
【0185】

【化 59】

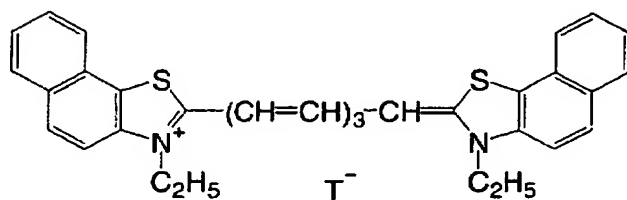
IRC-11



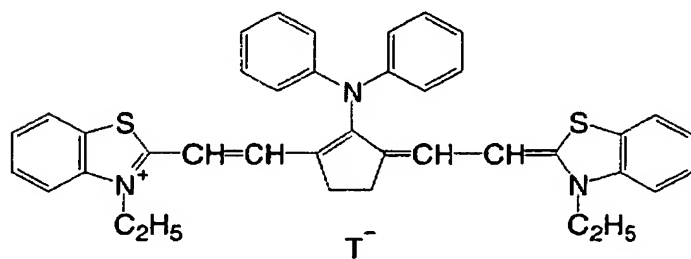
IRC-12



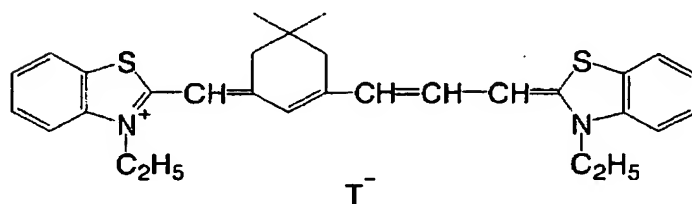
IRC-13



IRC-14



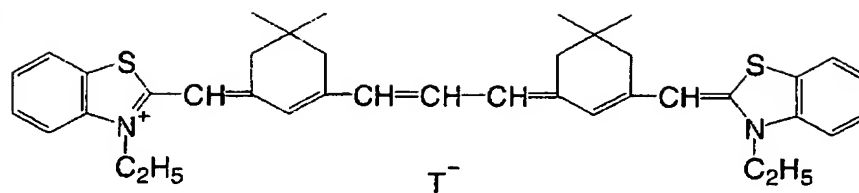
IRC-15



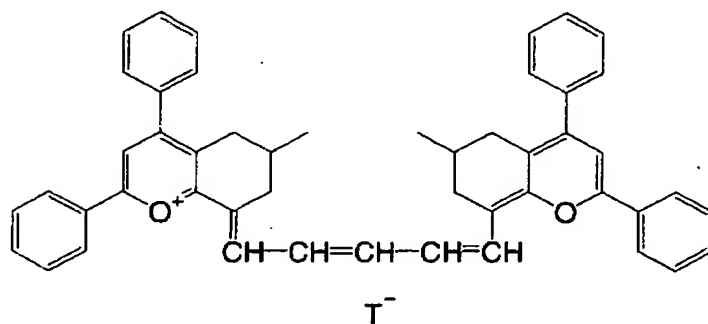
【0186】

【化 60】

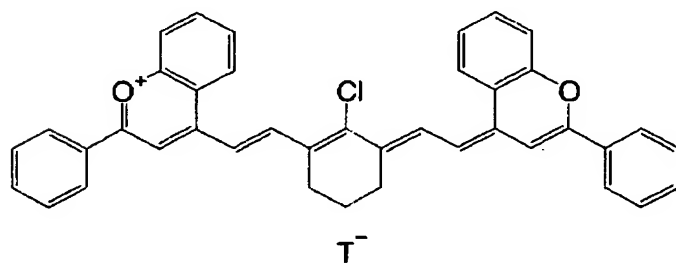
IRC-16



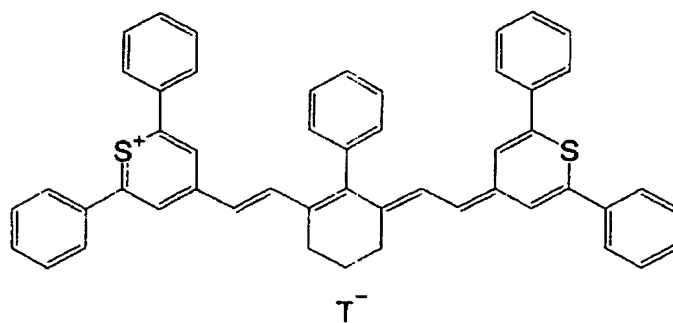
IRC-17



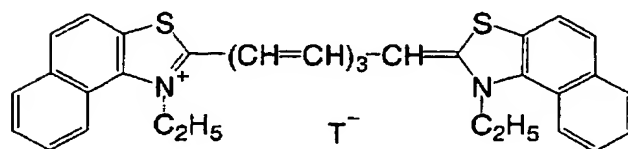
IRC-18



IRC-19



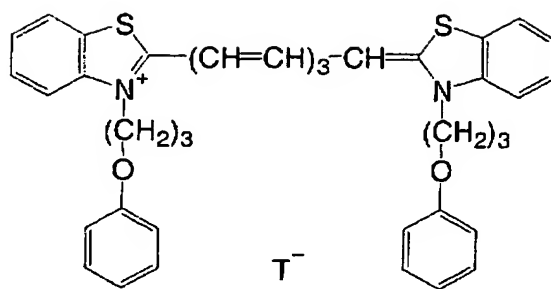
IRC-20



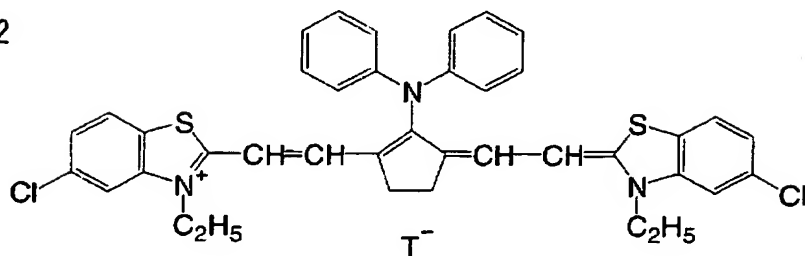
【0187】

【化 6 1】

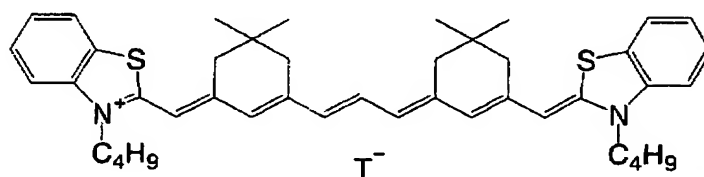
IRC-21



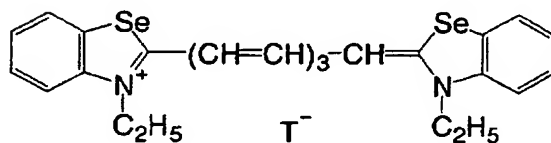
IRC-22



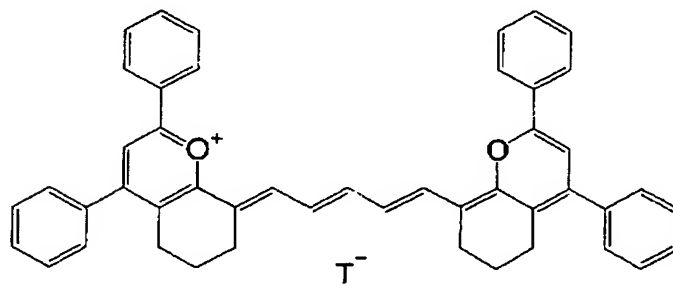
IRC-23



IRC-24



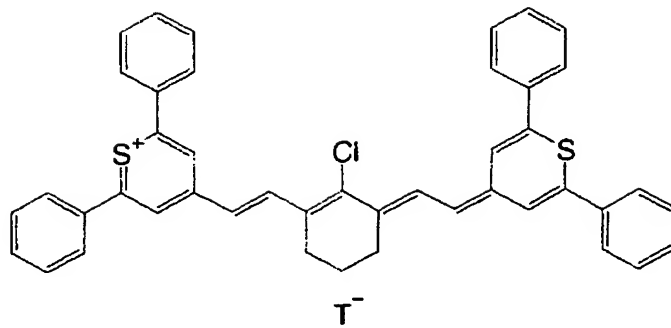
IRC-25



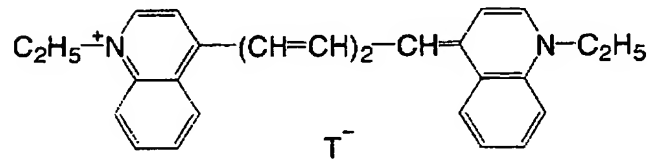
【 0 1 8 8 】

【化 6 2】

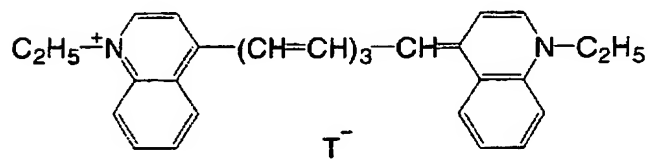
IRC-26



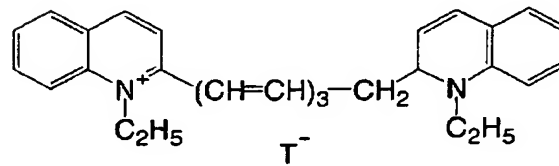
IRC-27



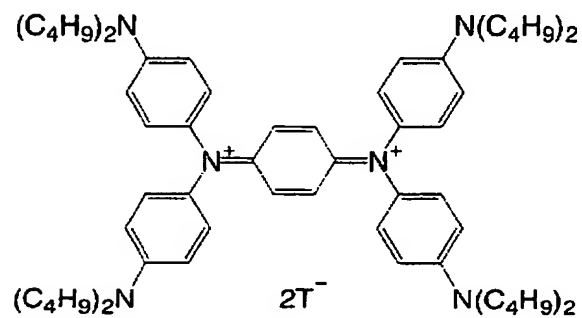
IRC-28



IRC-29

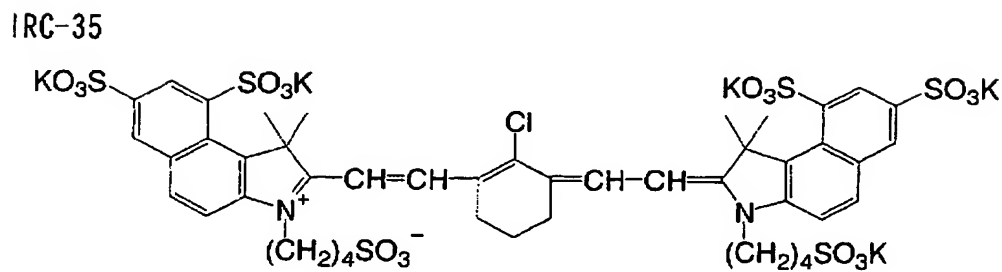
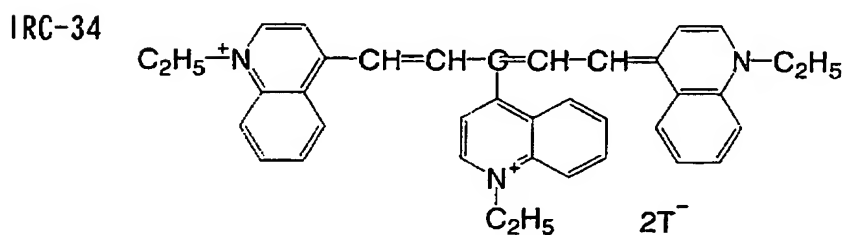
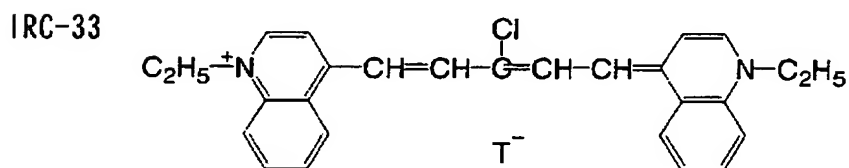
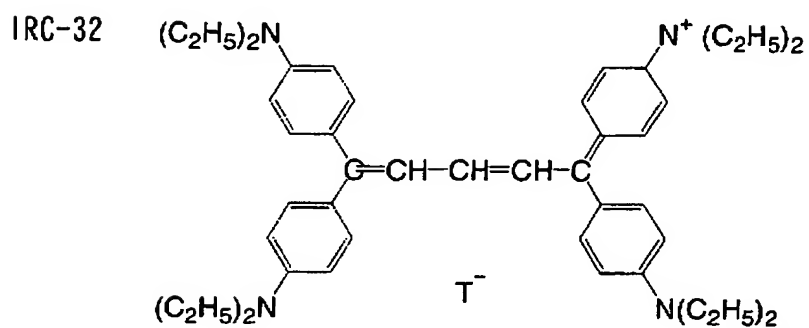
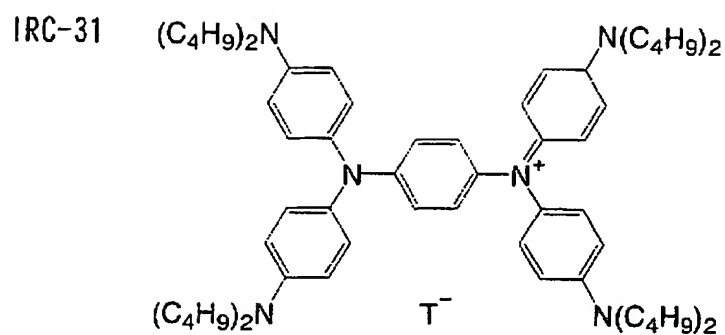


IRC-30



【 0 1 8 9 】

## 【化 6 3】

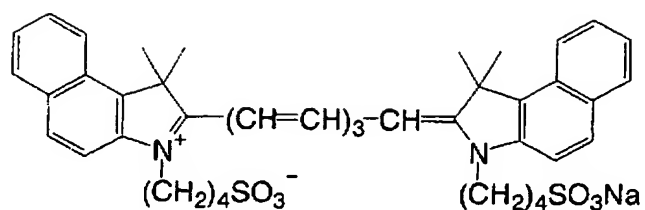


【 0 1 9 0 】

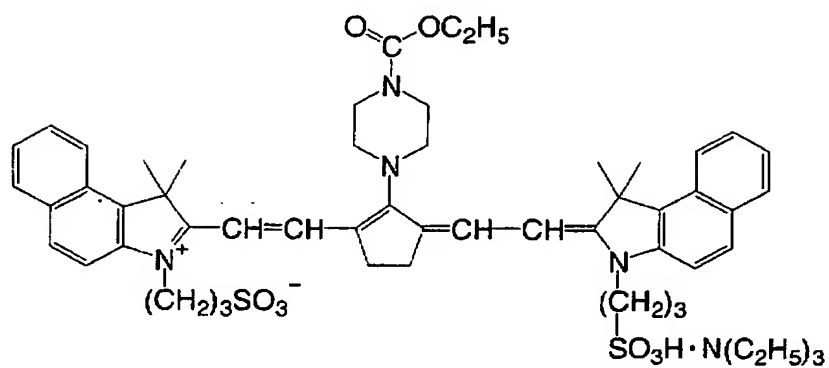


【化 6 4】

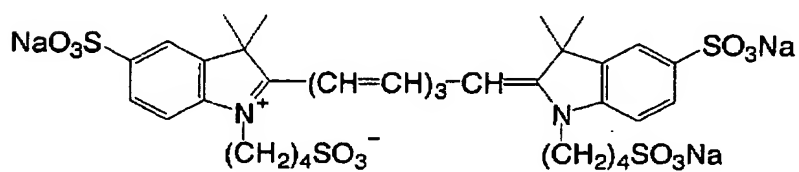
IRC-36



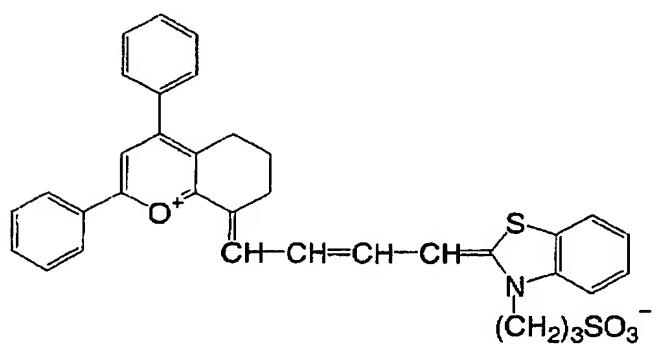
IRC-37



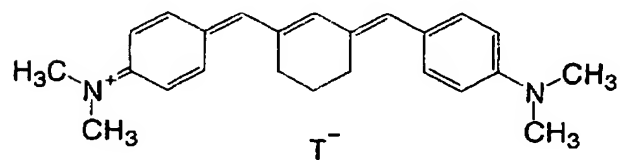
IRC-38



IRC-39



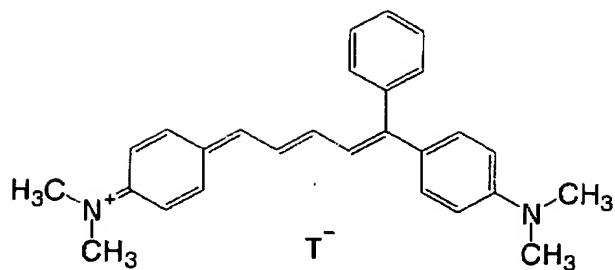
IRC-40



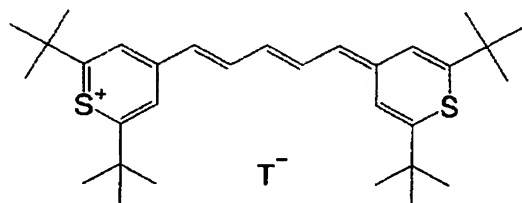
【0191】

【化 6 5】

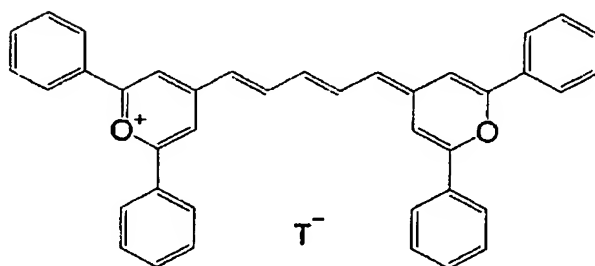
IRC-41



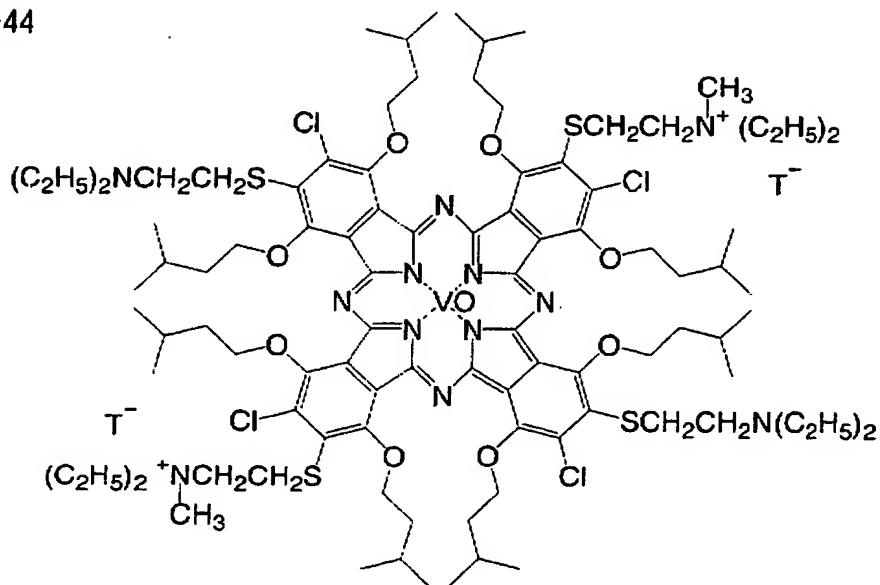
IRC-42



IRC-43



IRC-44



【0192】

前記構造式中、 $T^-$ は、1価の対アニオンを表し、好ましくは、ハロゲンアニオ

ン (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)、ルイス酸アニオン (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオンである。

#### 【0193】

前記アルキルスルホン酸のアルキルとは、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を意味し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

#### 【0194】

また前記アリールスルホン酸のアリールとは、1個のベンゼン環からなるもの、2又は3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを表し、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナブテニル基、フルオレニル基、を挙げることができ、これらの中でも、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

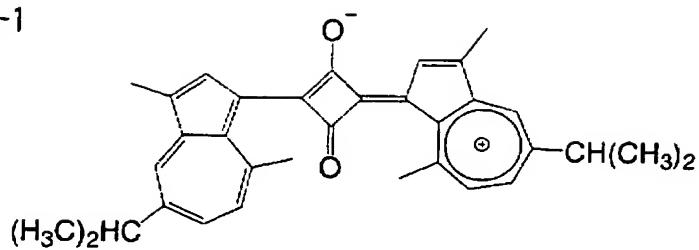
#### 【0195】

また、以下のIRN-1～IRN-9に示す非イオン性赤外線吸収剤も好ましく使用できる。

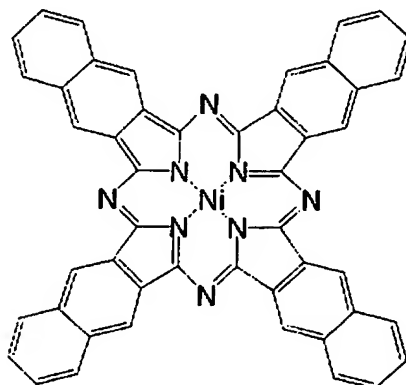
#### 【0196】

【化 6 6】

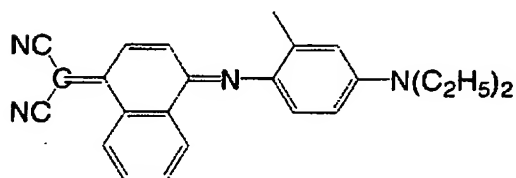
IRN-1



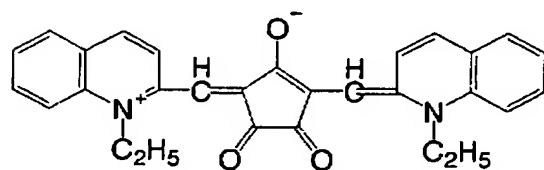
IRN-2



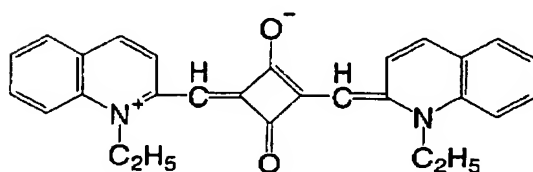
IRN-3



IRN-4



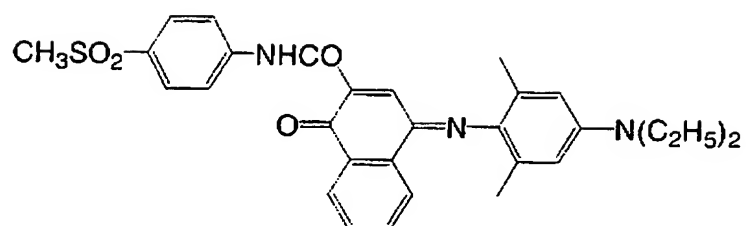
IRN-5



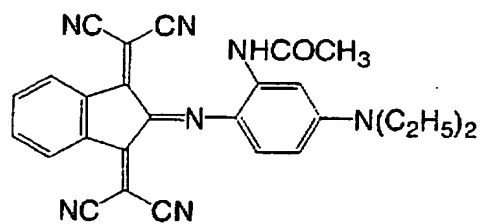
【 0 1 9 7 】

【化 67】

IRN-6



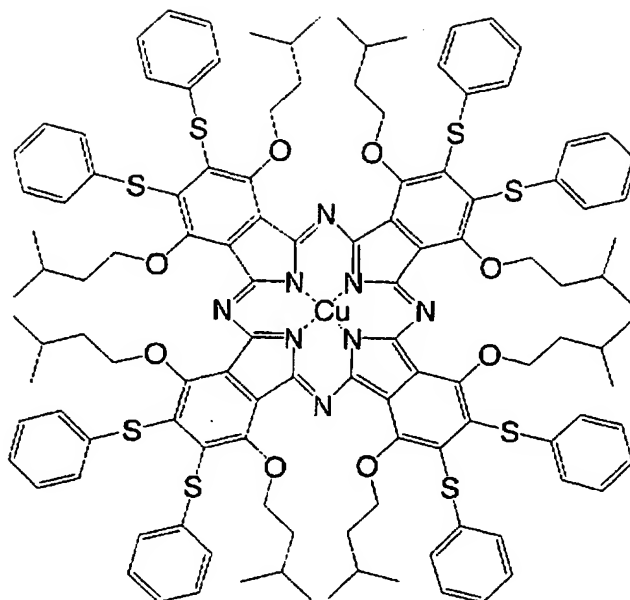
IRN-7



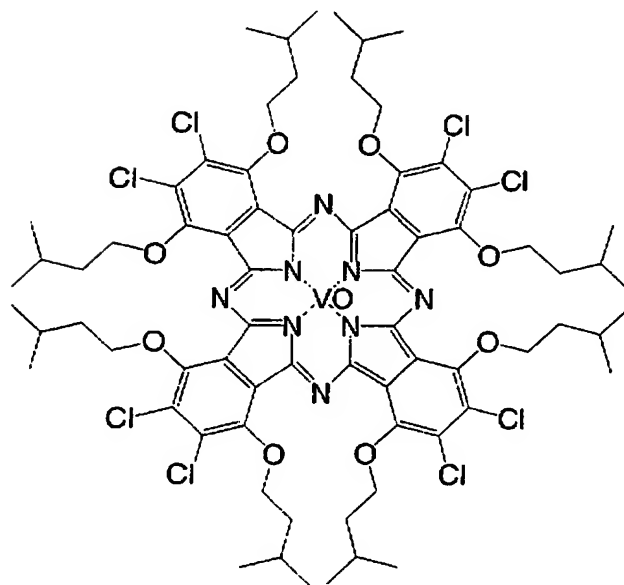
【0198】

## 【化 68】

IRN-8



IRN-9



## 【0199】

前記例示化合物中、特に好ましいアニオン性赤外線吸収剤としてはIRA-1が、カチオン性赤外線吸収剤としてはIRC-7、IRC-30、IRC-40、およびIRC-42が、非イオン性赤外線吸収剤としてはIRN-9が挙げられる。

## 【0200】

## ＜顔料＞

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が利用できる。

## 【0201】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノ系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

## 【0202】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

## 【0203】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の画像記録層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると画像

記録層の均一性の点で好ましくない。

#### 【0204】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

#### 【0205】

なお、本発明の重合性組成物の硬化反応を促進するために添加される赤外線吸収剤は組成物中に他の成分とともに直接添加してもよいが、これに隣接する別の層を設けて、そこへ添加しても同様の効果を得ることができる。

特に、本発明の重合性組成物を後述する平版印刷版原版のネガ型画像記録材料として使用する場合、該画像記録材料の同一の層に添加してもよいし、別の層を設け、そこへ添加してもよいが、ネガ型画像記録材料を作成した際に、記録層の波長300nm～1200nmの範囲における吸収極大での光学濃度が、0.1～3.0の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記増感色素の添加量と記録層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。記録層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に記録層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

#### 【0206】

##### 〔(E) バインダーポリマー〕

本発明の重合性組成物においては、皮膜特性向上などの目的で、必要に応じて、(E) バインダーポリマーを使用することができる。バインダーポリマーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー



」としては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とするために、水あるいは弱アルカリ水に可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、画像記録材料の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

#### 【0207】

特にこれらの中で、ベンジル基又はアリル基と、カルボキシ基を側鎖に有する(メタ)アクリル樹脂及び特開2000-187322号公報、特開2002-62648号、特願2001-253217号、特願2002-287920号、特開2002-62648号などに記載されている側鎖に二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂が、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

#### 【0208】

また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。

#### 【0209】

さらにこの他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドンやポリ

エチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや 2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。

#### 【0210】

本発明で使用されるポリマーの重量平均分子量については好ましくは 5000 以上であり、さらに好ましくは 1 万～30 万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは 1000 以上であり、さらに好ましくは 2000～25 万の範囲である。多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は 1 以上が好ましく、さらに好ましくは 1.1～1.0 の範囲である。

これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

#### 【0211】

本発明で使用されるポリマーは従来公知の方法により合成できる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は 2 種以上混合して用いられる。

本発明で使用されるポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等公知の化合物が使用できる。

#### 【0212】

本発明で使用されるバインダーポリマーは単独で用いても混合して用いてもよい。本発明の重合性組成物を平版印刷版原版の画像記録材料として用いる場合には、これらバインダーポリマーを添加量は、画像記録材料全固形分に対し 20～95 質量%、好ましくは 30～90 質量%の割合で添加される。添加量が 20 質量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度向上効果が充分に得られない

。また添加量が95質量%を越える場合は、画像形成されない。また前記エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1つ有する化合物と線状有機ポリマーは、質量比で1/9～7/3の範囲とするのが好ましい。

以上のようにして得られた本発明の重合性組成物は、感度、保存安定性に優れ、特に、ネガ型平版印刷版原版の画像記録材料として好適に用いられる。

#### 【0213】

〔平版印刷版原版への応用〕

本発明の重合性組成物を、平版印刷版原版の画像記録材料として用いる際は、上記重合性組成物を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。また、目的に応じて、後述する種々の添加剤、バックコート層、中間層、保護層なども同様にして形成することができる。

#### 【0214】

本発明の重合性組成物には、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。

#### 【0215】

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、記録層塗布液全固形分に対し、0.01～10質量%の割合である。

#### 【0216】

また、本発明においては、重合性組成物の調製中あるいは保存中において重合

性化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の質量に対して約0.01質量%~約5質量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.1質量%~約10質量%が好ましい。

#### 【0217】

また、本発明の重合性組成物は、主として平版印刷版原版の記録層を形成するために用いられるが、そのような記録層の現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号や特開平3-208514号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

#### 【0218】

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

#### 【0219】

両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N,N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の記録層塗布液中に占める割合は、0.05~15質量%が好ましく、より好ましくは0.1~5質量%である。

## 【0220】

さらに、本発明に係る記録層塗布液中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

## 【0221】

本発明の重合性組成物を使用して平版印刷版原版を製造するには、通常、重合性組成物の構成成分を塗布液に必要な各成分とともに溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布すればよい。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50質量%である。

## 【0222】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の記録層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に0.5～5.0 g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、記録層の皮膜特性は低下する。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

## 【0223】

本発明に係る記録層塗布液には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば

、特開昭62-170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全記録層の材料固形分中0.01～1質量%、さらに好ましくは0.05～0.5質量%である。

#### 【0224】

(支持体)

本発明の重合性組成物を用いて平版印刷版原版を形成する場合に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）等が挙げられる。これらは、樹脂フィルムや金属板などの単一成分のシートであっても、2以上の材料の積層体であってもよく、例えば、上記のごとき金属がラミネート、若しくは蒸着された紙やプラスチックフィルム、異種のプラスチックフィルム同志の積層シート等が含まれる。

#### 【0225】

前記支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10質量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。

前記アルミニウム板の厚みは、およそ 0. 1 ~ 0. 6 mm 程度、好ましくは 0. 1 5 ~ 0. 4 mm、特に好ましくは 0. 2 ~ 0. 3 mm である。

#### 【 0 2 2 6 】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭 5 4 - 6 3 9 0 2 号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

#### 【 0 2 2 7 】

このように粗面化されたアルミニウム板は、所望により、アルカリエッチング処理、中和処理を経て、表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施すことができる。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、砒酸、クロム酸或いはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

#### 【 0 2 2 8 】

陽極酸化処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が 1 ~ 8 0 質量% 溶液、液温は 5 ~ 7 0 ℃、電流密度 5 ~ 6 0 A / d m<sup>2</sup>、電圧 1 ~ 1 0 0 V、電解時間 1 0 秒 ~ 5 分の範囲であれば適当である。

陽極酸化皮膜の量は 1. 0 g / m<sup>2</sup> 以上が好適であるが、より好ましくは 2. 0 ~ 6. 0 g / m<sup>2</sup> の範囲である。陽極酸化被膜が 1. 0 g / m<sup>2</sup> 未満であると耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

尚、このような陽極酸化処理は平板印刷版の支持体の印刷に用いる面に施されるが、電気力線の裏回りにより、裏面にも  $0.01 \sim 3 \text{ g/m}^2$  の陽極酸化被膜が形成されるのが一般的である。

#### 【0229】

支持体表面の親水化処理は、上記陽極酸化処理の後に施されるものであり、従来より知られている処理法が用いられる。このような親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号公報に開示されているようなアルカリ金属珪酸塩（例えば、珪酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号公報に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。

これらの中で、本発明において特に好ましい親水化処理は珪酸塩処理である。珪酸塩処理について、以下に説明する。

#### 【0230】

上述の如き処理を施したアルミニウム板の陽極酸化皮膜を、アルカリ金属珪酸塩が  $0.1 \sim 30$  質量%、好ましくは  $0.5 \sim 10$  質量%であり、 $25^\circ\text{C}$  での pH が  $10 \sim 13$  である水溶液に、例えば  $15 \sim 80^\circ\text{C}$  で  $0.5 \sim 120$  秒浸漬する。アルカリ金属珪酸塩水溶液の pH が  $10$  より低いと液はゲル化し  $13.0$  より高いと酸化皮膜が溶解されてしまう。本発明に用いられるアルカリ金属珪酸塩としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属珪酸塩水溶液の pH を高くするために使用される水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、燐酸塩、酢酸塩、蓆酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩として、四塩化チタ



ン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、蓚酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。アルカリ土類金属塩もしくは、第IVB族金属塩は単独又は2以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01～10質量%であり、更に好ましい範囲は0.05～5.0質量%である。

珪酸塩処理により、アルミニウム板表面上の親水性が一層改善されるため、印刷の際、インクが非画像部に付着しにくくなり、汚れ性能が向上する。

#### 【0231】

(バックコート層)

支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては、特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物及び特開平6-35174号公報記載の有機又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。

これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから与られる金属酸化物の被覆層が耐現像性に優れており特に好ましい。

#### 【0232】

(中間層)

本発明における平版印刷版原版には、記録層と基板との間の密着性や汚れ性を改善する目的で、中間層を設けてもよい。このような中間層の具体例としては、特公昭50-7481号、特開昭54-72104号、特開昭59-101651号、特開昭60-149491号、特開昭60-232998号、特開平3-56177号、特開平4-282637号、特開平5-16558号、特開平5-246171号、特開平7-159983号、特開平7-314937号、特開平8-202025号、特開平8-320551号、特開平9-34104号、特開平9-236911号、特開平9-269593号、特開平10-69092号、特開平10-115931号、特開平10-161317号、特開平10-260536号、特開平10-282682号、特開平11-84674号

、特願平 8 - 2 2 5 3 3 5 号、特願平 8 - 2 7 0 0 9 8 号、特願平 9 - 1 9 5 8 6 3 号、特願平 9 - 1 9 5 8 6 4 号、特願平 9 - 8 9 6 4 6 号、特願平 9 - 1 0 6 0 6 8 号、特願平 9 - 1 8 3 8 3 4 号、特願平 9 - 2 6 4 3 1 1 号、特願平 9 - 1 2 7 2 3 2 号、特願平 9 - 2 4 5 4 1 9 号、特願平 1 0 - 1 2 7 6 0 2 号、特願平 1 0 - 1 7 0 2 0 2 号、特願平 1 1 - 3 6 3 7 7 号、特願平 1 1 - 1 6 5 8 6 1 号、特願平 1 1 - 2 8 4 0 9 1 号、特願 2 0 0 0 - 1 4 6 9 7 号等に記載のものを挙げることができる。

### 【 0 2 3 3 】

#### (保護層)

本発明における平版印刷版原版には、通常、露光を大気中で行うため、前述の記録層の上に、更に、保護層を設けることが好ましい。保護層は、記録層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の記録層への混入を防止し、大気中での露光を可能とする。従って、このような保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、更に、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できることが望ましい。このような、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第 3、4 5 8、3 1 1 号、特開昭 5 5 - 4 9 7 2 9 号に詳しく記載されている。保護層に使用できる材料としては、例えば、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることがよく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られているが、これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル及びアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を有していてもよい。ポリビニルアルコールの具体例としては 7 1 ~ 1 0 0 % 加水分解され、分子量が 3 0 0 から 2 4 0 0 の範囲のものを挙げるができる。具体的には、株式会社クラレ製の P V A - 1 0 5、P V A - 1 1 0、P V A -

117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。

#### 【0234】

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の記録層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。これに対し、これら2層間の接着性を改善すべく種々の提案がなされている。たとえば米国特許第292,501号、米国特許第44,563号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョン又は水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20～60重量%混合し、記録層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。

本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。

#### 【0235】

（露光、現像および印刷）

上述された支持体表面に、本発明の重合性組成物を記録層として形成した平版印刷版原版は、赤外線レーザで記録することができる。また、紫外線ランプやサ

ーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。本発明においては、波長 7 6 0 n m から 1 2 0 0 n m の赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。

#### 【 0 2 3 6 】

赤外線レーザにより露光した後、本発明の重合性組成物は、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。

#### 【 0 2 3 7 】

現像液として、アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明の重合性組成物の現像液及び補充液としては、従来公知のアルカリ性水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第 3 リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第 2 リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。

これらのアルカリ剤は単独又は 2 種以上を組み合わせて用いられる。

#### 【 0 2 3 8 】

さらに、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液と同じもの又は、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

#### 【 0 2 3 9 】

現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部

の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。好ましい有機溶剤としてはベンジルアルコール等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール若しくはその誘導体、又はポリプロピレングリコール若しくはその誘導体等の添加も好ましい。また、アラビット、ソルビット、マンニット等の非還元糖を添加することもできる。

#### 【0240】

さらに、現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸又は亜硫酸水素酸のナトリウム塩及びカリウム塩等の無機塩系還元剤、さらに有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

#### 【0241】

以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の重合性組成物を印刷用版材として使用する場合は後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

#### 【0242】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。

また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

#### 【0243】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したの

ち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版とした場合にはバーニング処理が施される。

平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

#### 【0244】

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ又はスキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

整面液の塗布量は一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ （乾燥質量）が適当である。

整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：BP-1300）等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

#### 【0245】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の従来行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

#### 【0246】

このような処理によって、本発明の重合性組成物より得られた平版印刷版はオフセット印刷機等かけられ、多数枚の印刷に用いられる。

#### 【0247】

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定される

ものではない。なお、本願実施例においては、本発明の重合性組成物を記録材料として用いた平版印刷版についての評価を行い、その評価を本発明の重合性組成物の評価とする。

#### 【0248】

〔実施例1～14、比較例1、2〕

(支持体の作成)

99.5%以上のアルミニウムと、Fe 0.30%、Si 0.10%、Ti 0.02%、Cu 0.013%を含むJIS A1050合金の溶湯を清浄化処理を施し、鑄造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鑄造法はDC鑄造法で行った。凝固した板厚500mmの鑄塊を表面から10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550℃で10時間均質化処理を行った。

次いで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で500℃60秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板圧0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さRaを0.2μmに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

#### 【0249】

次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。

まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間脱脂処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

次いで支持体と記録層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1%の硝酸と0.5%の硝酸アルミを含有する水溶液を45℃に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度20A/dm<sup>2</sup>、デューティー比1:1の交番波形でアノード側電気量240C/dm<sup>2</sup>を与えることで電解砂目立てを行った。その後10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間エッチ

ング処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

### 【0250】

さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸20%水溶液を35℃で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより14A/dm<sup>2</sup>の直流で電解処理を行うことで2.5g/m<sup>2</sup>の陽極酸化皮膜を作成した。

### 【0251】

(記録層の形成)

下記組成の記録層塗布液1を調製し、上記のようにして得られたアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して記録層を形成した。乾燥後の被覆量は1.2~1.3g/m<sup>2</sup>の範囲内であった。さらに、下記組成のオーバーコート層塗布液をスライドホッパーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて120℃で75秒間乾燥して、本発明に係る平版印刷版原版を得た。オーバーコート層の塗布量は2.3g/m<sup>2</sup>であった。

### 【0252】

<記録層塗布液1>

- ・ (A) 成分: (モノ) カルボン酸化合物 (表1に記載の化合物・量)
- ・ (B) 成分: ラジカル開始剤 (表1に記載の化合物) 0.35g
- ・ (C) 成分: 重合性化合物「M-1」 (以下に示す構造) 2.00g
- ・ (D) 成分: 赤外線吸収剤「IR-1」 (以下に示す構造) 0.08g
- ・ (E) 成分: バインダーポリマー: (表1に記載の化合物) 2.0g
- ・ ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩 0.04g
- ・ フッ素系界面活性剤 0.01g

(メガファックF-176、大日本インキ化学工業(株)製)

- ・ メチルエチルケトン 9.0g
- ・ メタノール 10.0g
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 8.0g

### 【0253】



## &lt;オーバーコート層塗布液&gt;

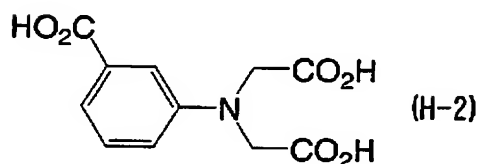
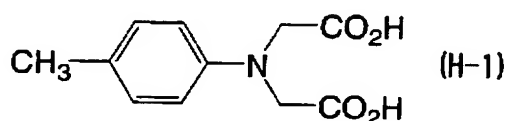
- ・ポリビニルアルコール 2.5 g  
(ケン化度 98.5 モル%、重合度 500)
- ・ポリビニルピロリドン 0.5 g  
(K30、東京化成工業(株)製 分子量 4万)
- ・非イオン性界面活性剤 0.05 g  
(EMAREX NP-10 日本エマルジョン社(株)製)
- ・イオン交換水 96.95 g

## 【0254】

なお、本発明の実施例に用いたモノカルボン酸化合物は、前記例示した一般式 (I) で表されるモノカルボン酸化合物であり、また、比較例に用いたカルボン酸化合物 (H-1)、(H-2) は、以下に示す構造の、本発明の範囲外のカルボン酸化合物である。

## 【0255】

## 【化69】

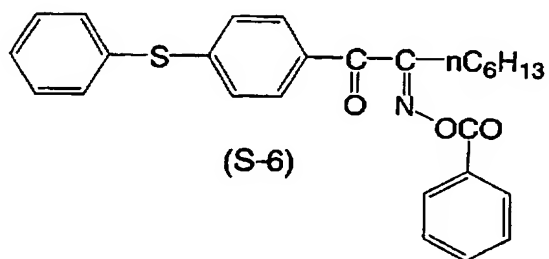
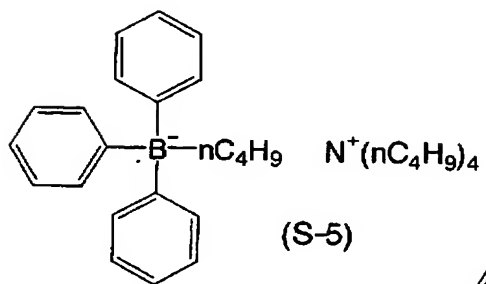
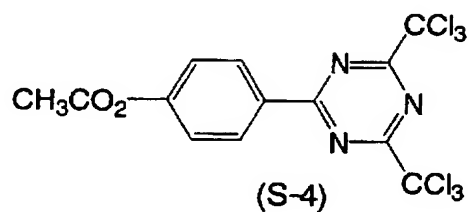
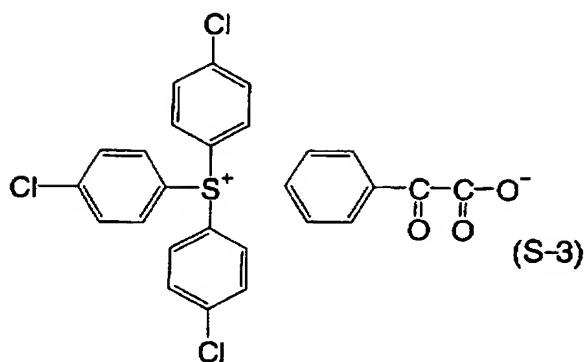
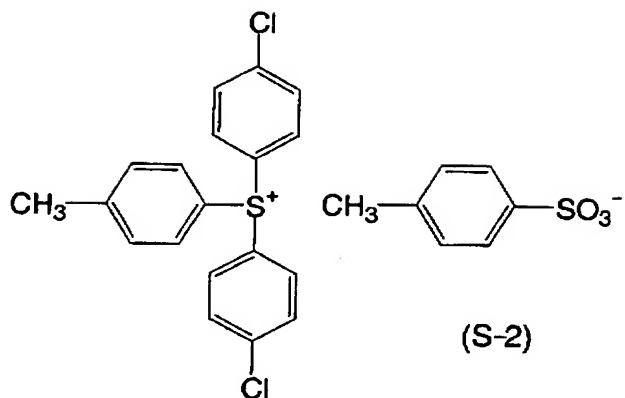
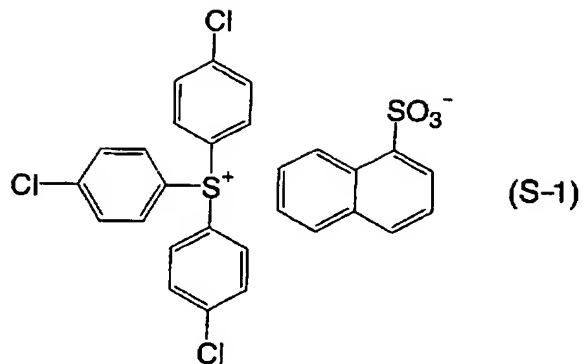


## 【0256】

次に、本発明の実施例および比較例で用いたラジカル開始剤 (S-1) ~ (S-6) の構造を以下に示す。

## 【0257】

【化 70】

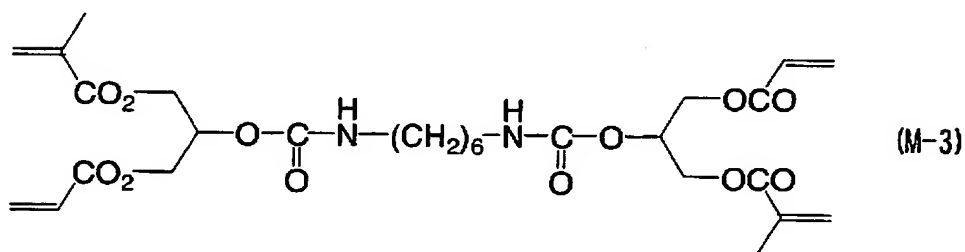
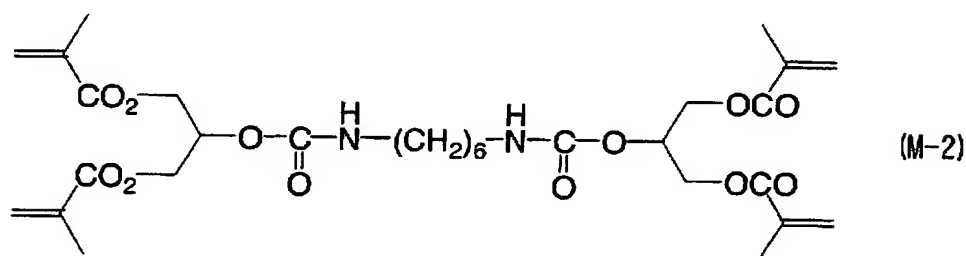
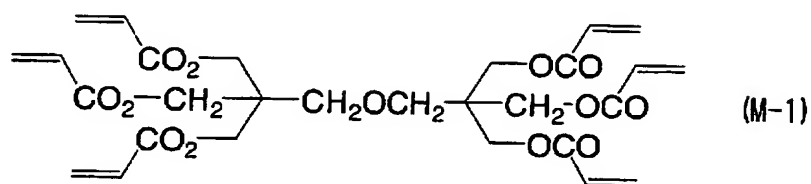


【0258】

次に、本発明の実施例および比較例で用いた重合性化合物 (M-1) ~ (M-3) の構造を以下に示す。

【0259】

【化71】

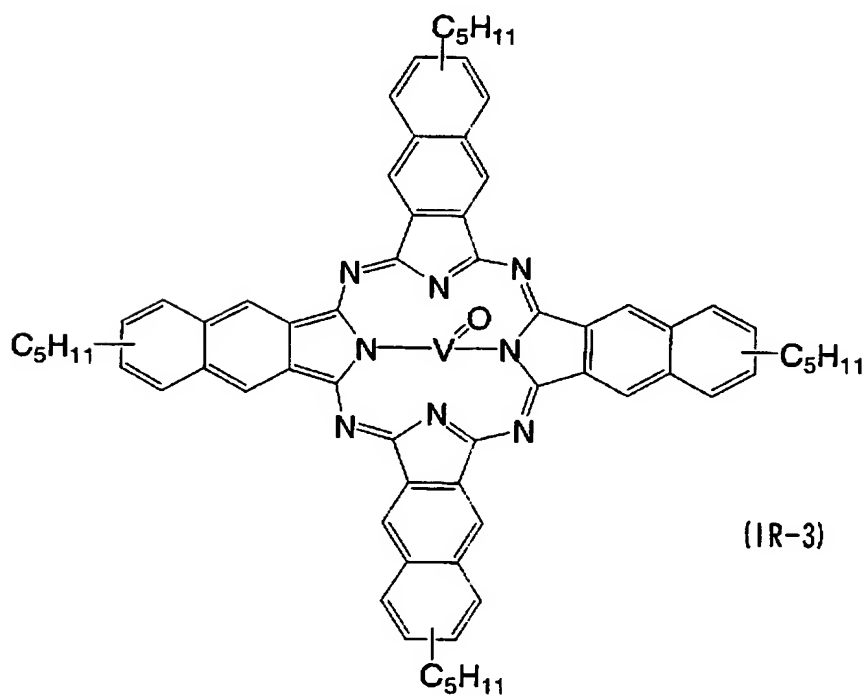
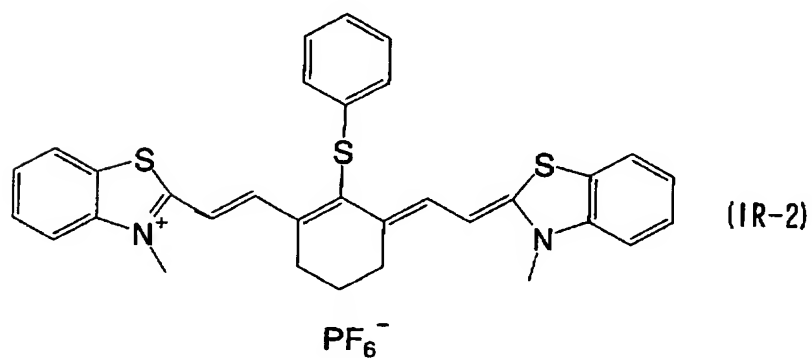
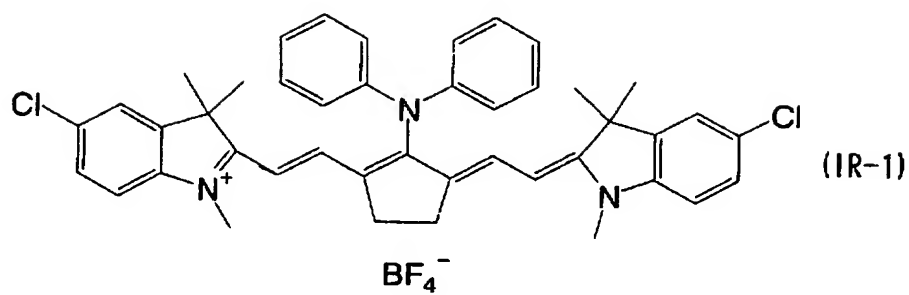


【0260】

次に、本発明の実施例および比較例で用いた赤外線吸収剤 (IR-1) ~ (IR-3) の構造を以下に示す。

【0261】

## 【化 7 2】



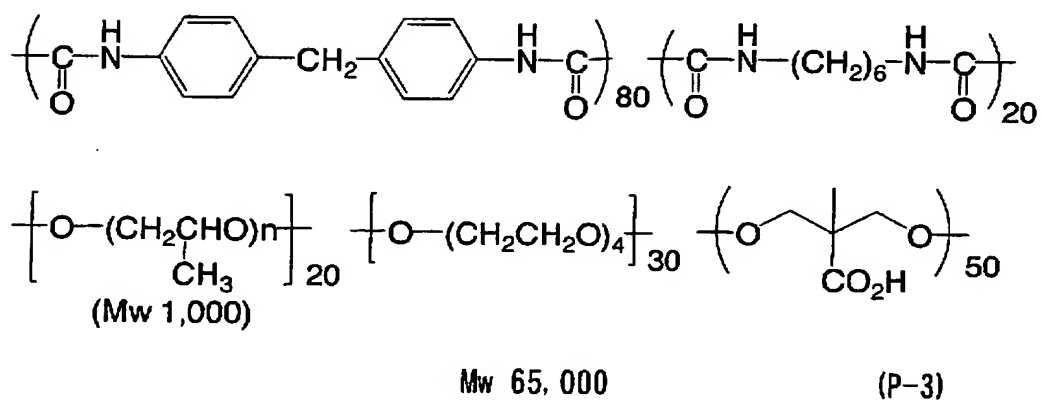
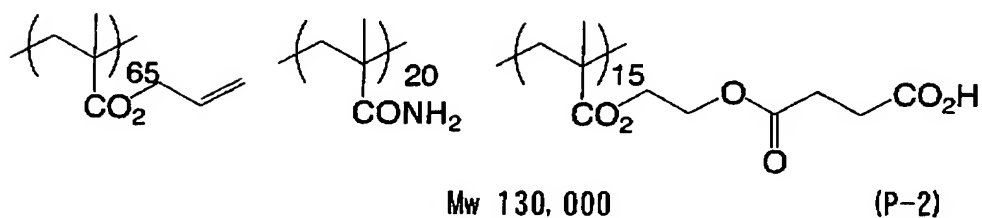
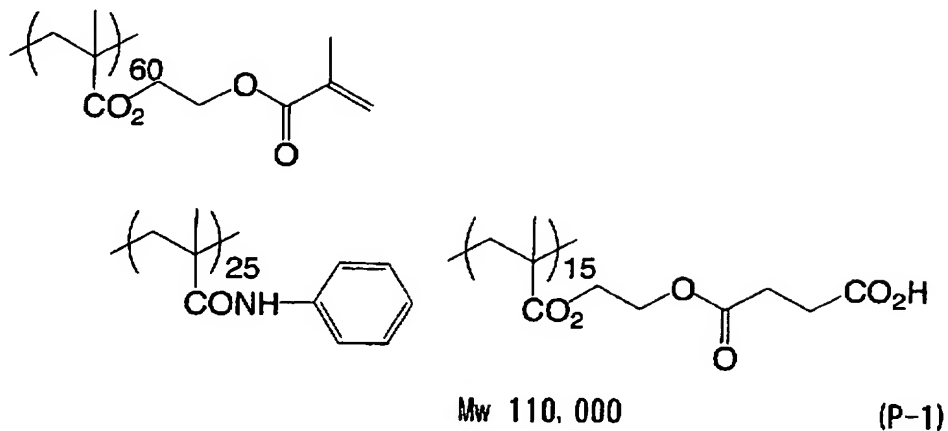
## 【0 2 6 2】

次に、本発明の実施例および比較例で用いたバインダーポリマー（P-1）～

(P-3) の構造を以下に示す。

【0263】

【化73】



【0264】

(露光)

得られたネガ型平版印刷版原版を、水冷式40W赤外線半導体レーザを搭載したCreo社製Trendsetter 3244VFSにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、版面エネルギー100mJ/cm<sup>2</sup>、解像度2400dpiの条件で露光した。

#### 【0265】

(現像処理)

露光後、富士写真フイルム(株)製自動現像機スタブロン900Nを用い現像処理した。現像液は、仕込み液、補充液ともに富士写真フイルム(株)製DV-2の1:4水希釈液を用いた。現像浴の温度は30℃とした。また、フィニッシャーは、富士写真フイルム(株)製FN-6の1:1水希釈液(pH=10.8)を用いた。

#### 【0266】

[耐刷性の評価]

得られた平版印刷版を、ローランド社製R201の印刷機で、大日本インキ社製GEOS-G(N)のインキを用いて印刷を行った。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれはじめた枚数によって耐刷性を調べた。枚数が多い程耐刷性に優れる。結果を表1に併記する。

#### 【0267】

[感度の評価]

上記露光(波長830~850nm程度の赤外線レーザによる)および現像により得られた画像の線幅とレーザー出力、光学系でのロス及び走査速度を基に、記録に必要なエネルギー量を算出した。数値が小さいほど高感度であることを表す。結果を表1に併記する。

#### 【0268】

【表 1】

	(モノ)カルボン酸 化合物	ラジカル 開始剤	バインダー ポリマー	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	耐刷性 (万枚)
実施例1	(A-1) 0.12g	S-1	P-1	70	6.2
実施例2	(A-10) 0.15g	S-1	P-1	65	6.5
実施例3	(A-15) 0.17g	S-1	P-1	55	7.1
実施例4	(A-17) 0.13g	S-1	P-1	60	6.8
実施例5	(A-21) 0.15g	S-1	P-1	60	6.1
実施例6	(A-24) 0.12g	S-1	P-1	45	8.3
実施例7	(A-24) 0.14g	S-2	P-1	45	8.2
実施例8	(A-24) 0.17g	S-3	P-1	40	8.5
実施例9	(A-24) 0.14g	S-1	P-2	45	7.9
実施例10	(A-52) 0.16g	S-2	P-1	40	8.7
実施例11	(A-52) 0.18g	S-2	P-2	43	8.6
実施例12	(A-55) 0.15g	S-1	P-1	42	8.4
実施例13	(A-56) 0.18g	S-1	P-1	40	8.2
実施例14	(A-62) 0.19g	S-2	P-1	42	8.3
比較例1	なし	S-1	P-1	100	3.2
比較例2	(H-1) 0.12g	S-1	P-1	100	2.7

## 【0269】

表1に明らかなように、本発明に係るモノカルボン酸化合物を添加した実施例1～14の平版印刷版は、本発明に係るモノカルボン酸化合物を添加しなかった比較例1、2の平版印刷版に比べ、耐刷性および感度に優れていることがわかった。

## 【0270】

[実施例15～25、比較例3、4]

(下塗り層の形成)

実施例1と同様のアルミニウム支持体に、下記組成の下塗り液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて90℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は10mg/m<sup>2</sup>であった。

## 【0271】

## &lt;下塗り液&gt;

・ $\beta$ -アラニン	0.1 g
・ フェニルホスホン酸	0.1 g
・ メタノール	40 g
・ 純水	60 g

## 【0272】

## (記録層の形成)

次に、下記組成の記録層塗布液2を調整し、上記の下塗り済みのアルミニウム板にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して記録層を形成した。乾燥後の記録層の被覆量は1.2～1.3 g/m<sup>2</sup>の範囲内であった。さらに、実施例1と同様のオーバーコート層塗布液をスライドホッパーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて120℃で75秒間乾燥して平版印刷版原版を得た。オーバーコート層の塗布量2.3 g/m<sup>2</sup>であった。

## 【0273】

## &lt;記録層塗布液2&gt;

・ (A) 成分: (モノ) カルボン酸化合物 (表2に記載の化合物・量)	
・ (B) 成分: ラジカル開始剤「S-1」	0.35 g
・ (C) 成分: 重合性化合物 (表2に記載の化合物)	2.00 g
・ (D) 成分: 赤外線吸収剤「IR-1」	0.08 g
・ (E) 成分: バインダーポリマー: (表2に記載の化合物)	2.0 g
・ ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩	0.04 g
・ フッ素系界面活性剤	0.01 g

(メガファックF-176、大日本インキ化学工業(株)製)

・ メチルエチルケトン	9.0 g
・ メタノール	10.0 g
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	8.0 g

## 【0274】

## (露光および現像処理)

得られたネガ型平版印刷版原版を、実施例1と同様にして赤外線レーザ露光お



よび現像処理を行い、平版印刷版を得た。

【 0 2 7 5 】

〔耐刷性、非画像部の汚れ性および保存安定性の評価〕

得られた平版印刷版を、小森コーポレーション（株）製のリスロン印刷機で、大日本インキ化学工業社製の D I C - G E O S （N）墨のインキを用いて印刷した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて測定し、耐刷性および非画像部の汚れ性を評価した。

また、得られた平版印刷版原版を、それぞれ 6 0 ℃で 3 日間保存、及び、4 5 ℃、湿度 7 5 % R H で 3 日間保存して強制経時させた後、同様の印刷を行い、耐刷性、非画像部の汚れ性（保存安定性）を評価した。結果を表 2 に併記する。

【 0 2 7 6 】

【表 2】

	(モノ)カルボン酸化合物	重合性化合物	バインダーポリマー	耐刷性/非画像部の汚れ性		
				強制経時なし	60°C, 3日	45°C, 湿度75%, 3日
実施例15	(A-24) 0.16g	M-1	P-1	9.5万枚 汚れなし	9.5万枚 汚れなし	9.5万枚 汚れなし
実施例16	(A-24) 0.16g	M-2	P-1	9.5万枚 汚れなし	9.5万枚 汚れなし	9.5万枚 汚れなし
実施例17	(A-24) 0.16g	M-3	P-1	9.5万枚 汚れなし	9.5万枚 汚れなし	9.5万枚 汚れなし
実施例18	(A-24) 0.16g	M-2	P-3	12.0万枚 汚れなし	12.0万枚 汚れなし	12.0万枚 汚れなし
実施例19	(A-24) 0.16g	M-3	P-3	12.0万枚 汚れなし	12.0万枚 汚れなし	12.0万枚 汚れなし
実施例20	(A-52) 0.20g	M-1	P-1	9.8万枚 汚れなし	9.8万枚 汚れなし	9.8万枚 汚れなし
実施例21	(A-55) 0.21g	M-1	P-1	9.7万枚 汚れなし	9.7万枚 汚れなし	9.7万枚 汚れなし
実施例22	(A-83) 0.20g	M-1	P-1	10.0万枚 汚れなし	10.0万枚 汚れなし	10.0万枚 汚れなし
実施例23	(A-64) 0.19g	M-1	P-2	9.8万枚 汚れなし	9.8万枚 汚れなし	9.8万枚 汚れなし
実施例24	(A-69) 0.25g	M-1	P-1	10.5万枚 汚れなし	10.5万枚 汚れなし	10.5万枚 汚れなし
実施例25	(A-84) 0.25g	M-1	P-1	10.2万枚 汚れなし	10.2万枚 汚れなし	10.2万枚 汚れなし
比較例3	なし	M-1	P-1	6.2万枚 汚れなし	6.2万枚 汚れあり	5.0万枚 汚れあり
比較例4	(H-2) 0.18g	M-1	P-1	5.0万枚 汚れなし	5.0万枚 汚れあり	2.5万枚 汚れあり

## 【0277】

表2に明らかなように、本発明に係るモノカルボン酸化合物を添加した実施例15～25の平版印刷版は、本発明に係るモノカルボン酸化合物を添加しなかった比較例3、4の平版印刷版に比べ、非画像部に汚れが見られず、耐刷性および保存安定性に優れることが確認された。

## 【0278】

〔実施例26～34、比較例5～8〕

(下塗り層の形成)

実施例1と同様の支持体上に、下記の手順によりSG法の液状組成物（ゾル液）を調整し、下塗り層を設けた。

## &lt;ゾル液組成物&gt;

・メタノール	130 g
・水	20 g
・85質量%リン酸	16 g
・テトラエトキシシラン	50 g
・3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	60 g

上記ゾル液組成物を混合し、攪拌した。約5分で発熱が認められた。60分間反応させた後、内容物を別の容器へ移し、メタノール3000gを加えることにより、ゾル液を得た。

このゾル液をメタノール/エチレングリコール=9/1（質量比）で希釈して、実施例1と同様の支持体に、支持体上のSiの量が30mg/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃1分間乾燥させ、下塗り層を形成した。

## 【0279】

## (記録層の形成)

下記組成の記録層塗布液3を上記の下塗り済みのアルミニウム支持体にワイヤーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して記録層を形成した。乾燥後の被覆量は1.2~1.3g/m<sup>2</sup>の範囲内であった。さらに、実施例1と同様のオーバーコート層塗布液をスライドホッパーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて120℃で75秒間乾燥して平版印刷版原版を得た。オーバーコート層の塗布量2.3g/m<sup>2</sup>であった。

## 【0280】

## &lt;記録層塗布液3&gt;

・(A)成分:(モノ)カルボン酸化合物(表3に記載の化合物・量)	
・(B)成分:ラジカル開始剤(表3に記載の化合物)	0.35 g
・(C)成分:重合性化合物「M-1」	2.00 g
・(D)成分:赤外線吸収剤(表3に記載の化合物)	0.08 g
・(E)成分:バインダーポリマー「P-1」	2.0 g
・ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩	0.04 g
・フッ素系界面活性剤	0.01 g

(メガファック F-176、大日本インキ化学工業(株)製)

- ・メチルエチルケトン 9.0 g
- ・メタノール 10.0 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 8.0 g

【0281】

(露光および現像処理)

得られたネガ型平版印刷版原版を、実施例1と同様にして赤外線レーザ露光および現像処理を行い、平版印刷版を得た。

【0282】

[感度、非画像部の汚れ性および保存安定性の評価]

得られた平版印刷版を、実施例1と同様にして感度の評価を行った。

また、得られた平版印刷版原版を、実施例15と同様にして非画像部の汚れ性(保存安定性)の評価を行った。結果を表3に併記する。

【0283】

【表 3】

	(モノ)カルボン酸 化合物	ラジカル 開始剤	赤外線 吸収剤	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	非画像部の汚れ性		
					強制経時 なし	60°C, 3日	45°C, 湿度75%, 3日
実施例26	(A-52) 0.19g	S-2	IR-1	40	汚れなし	汚れなし	汚れなし
実施例27	(A-52) 0.19g	S-4	IR-1	40	汚れなし	汚れなし	汚れなし
実施例28	(A-52) 0.23g	S-4	IR-2	40	汚れなし	汚れなし	汚れなし
実施例29	(A-52) 0.25g	S-5	IR-3	45	汚れなし	汚れなし	汚れなし
実施例30	(A-52) 0.23g	S-6	IR-1	40	汚れなし	汚れなし	汚れなし
実施例31	(A-86) 0.19g	S-2	IR-1	38	汚れなし	汚れなし	汚れなし
実施例32	(A-77) 0.18g	S-2	IR-1	38	汚れなし	汚れなし	汚れなし
実施例33	(A-79) 0.21g	S-2	IR-1	40	汚れなし	汚れなし	汚れなし
実施例34	(A-82) 0.18g	S-2	IR-1	35	汚れなし	汚れなし	汚れなし
比較例5	なし	S-4	IR-1	50	汚れなし	汚れあり	汚れあり
比較例6	なし	S-4	IR-2	55	汚れなし	汚れあり	汚れあり
比較例7	なし	S-5	IR-3	50	汚れなし	汚れあり	汚れあり
比較例8	なし	S-6	IR-1	50	汚れなし	汚れあり	汚れあり

【0284】

表3に明らかなように、本発明に係るモノカルボン酸化合物を添加した実施例26～34の平版印刷版は、本発明に係るモノカルボン酸化合物を添加しなかった比較例5～8の平版印刷版に比べ、非画像部に汚れが見られず、感度および保存安定性に優れることが確認された。

【0285】

[実施例35～44、比較例9、10]

## (下塗り層の形成)

実施例 1 と同様のアルミニウム支持体に、印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行った。処理は 3 号珪酸ソーダ 1.5% 水溶液を 70℃ に保ちアルミウェブの接触時間が 15 秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Si の付着量は  $10 \text{ mg/m}^2$  であった。以上により作成した支持体の Ra (中心線表面粗さ) は  $0.25 \mu\text{m}$  であった。

## 【0286】

## (記録層の形成)

下記組成の記録層塗布液 4 を上記下塗り済みのアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて 115℃ で 45 秒間乾燥して記録層を形成した。乾燥後の被覆量は  $1.2 \sim 1.3 \text{ g/m}^2$  の範囲内であった。さらに、実施例 1 と同様のオーバーコート層塗布液をスライドホッパーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて 120℃ で 75 秒間乾燥して平版印刷版原版を得た。オーバーコート層の塗布量  $2.3 \text{ g/m}^2$  であった。

## 【0287】

## &lt;記録層塗布液 4&gt;

- ・ (A) 成分: (モノ) カルボン酸化合物 (表 4 に記載の化合物・量)
- ・ (B) 成分: ラジカル開始剤「S-1」 0.40 g
- ・ (C) 成分: 重合性化合物「M-1」 1.80 g
- ・ (D) 成分: 赤外線吸収剤「IR-1」 0.06 g
- ・ (E) 成分: バインダーポリマー「P-1」 2.20 g
- ・ ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩 0.04 g
- ・ フッ素系界面活性剤 0.01 g

(メガファック F-176、大日本インキ化学工業 (株) 製)

- ・ メチルエチルケトン 9.0 g
- ・ メタノール 10.0 g
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 8.0 g

## 【0288】

## (露光および現像処理)

得られたネガ型平版印刷版原版を、実施例と同様にして、赤外線レーザー露光および現像処理を行い、平版印刷版を得た。

# 【0289】

〔耐刷性および感度の評価〕

得られた平版印刷版を、実施例1と同様にして耐刷性および感度の評価を行った。結果を表4に併記する。

# 【0290】

【表4】

	(モノ)カルボン酸化合物	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	耐刷性 (万枚)
実施例35	(A-27) 0.20g	70	8.5
実施例36	(A-28) 0.22g	65	8.3
実施例37	(A-32) 0.20g	55	8.5
実施例38	(A-34) 0.18g	60	8.2
実施例39	(A-42) 0.25g	60	8.6
実施例40	(A-44) 0.19g	45	8.4
実施例41	(A-52) 0.22g	45	8.4
実施例42	(A-87) 0.21g	40	8.9
実施例43	(A-73) 0.19g	45	9
実施例44	(A-80) 0.15g	40	9
比較例9	なし	110	4.2
比較例10	(H-1) 0.12g	110	3.5

# 【0291】

表4から明らかなように、本発明に係るモノカルボン酸化合物を添加した実施例35～44の平版印刷版は、本発明に係るモノカルボン酸化合物を添加しなかった比較例9、10の平版印刷版に比べ、耐刷性および感度に優れていることがわかった。

以上、本実施例によれば、一般式(I)で表されるモノカルボン酸化合物を添加した本発明の重合性組成物は、感度、耐刷性、及び保存安定性に優れ、平版印刷版原版の画像記録材料として有用であることがわかった。

【 0 2 9 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、感度および保存安定性に優れたネガ型平版印刷版原版の画像記録材料として有用な、重合性組成物を得ることができる。



【書類名】 要約書

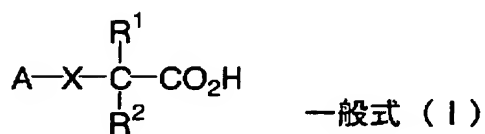
【要約】

【課題】 感度および保存安定性に優れたネガ型平版印刷版原版の画像記録材料として有用な、重合性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 一般式 (I) で表されるモノカルボン酸化合物と、(B) ラジカル開始剤と、(C) エチレン性不飽和結合を有する化合物と、(D) 赤外線吸収剤と、を含有することを特徴とする。

一般式 (I) 中、A は芳香族基または複素環基を表す。X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(R^3)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH(R^4)-$  及び  $-C(R^4)(R^5)-$  から選択される 2 価の連結基を表し、 $R^3$ 、 $R^4$  または  $R^5$  はそれぞれ独立に、水素原子または一価の置換基を表す。

【化 1】



【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 4 3 0 8 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社